



**Maria Constança  
de Melo Simões  
Frias e Barata**

**Estudo dos Processos Eletroquímicos  
-Eletrooxidação e Eletrocoagulação-**





**Maria Constança  
de Melo Simões  
Frias e Barata**

**Estudo dos Processos Eletroquímicos  
-Eletrooxidação e Eletrocoagulação-**

Relatório de Estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís Arroja, Professor Associado do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro



Dedico este trabalho à minha família, Maria de Lurdes Barata, José Barata, Cláudia Barata e Diogo Barata Andrade.



## **O júri**

**Presidente** Professora Doutora Maria Isabel Aparício Fernandes Capela  
Professora Associada, Departamento de Ambiente e Ordenamento - Universidade de Aveiro

**Orientador** Professor Doutor Luís Manuel Guerreiro Alves Arroja  
Professor Associado, Departamento de Ambiente e Ordenamento - Universidade de Aveiro

**Arguente** Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura  
Investigador Principal, Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia





## **Agradecimentos**

O presente relatório de estágio foi elaborado através da colaboração, entendimento e empenho de diversas pessoas e entidades às quais gostaria de agradecer.

Em primeiro lugar, gostaria de demonstrar o meu enorme agradecimento à VentilAQUA S.A., em especial ao Engenheiro Carlos Oliveira, por me proporcionar a oportunidade de realizar o estágio curricular nas suas instalações.

Em seguida, um agradecimento com especial ênfase ao meu orientador externo, Engenheiro António José Rodrigues pela boa disposição, dedicação e empenho que demonstrou para comigo.

Às Engenheiras Marina Simões e Susana Pedreiro pelo empenho e apoio que me forneceram durante todo o estágio curricular, e a todos os restantes membros da VentilAQUA S.A., agradeço pelo cuidado, simpatia, companheirismo e apreço com que fui recebida, bem como pela boa disposição e harmonia criada entre os demais.

Ao meu orientador interno, Doutor Luís Arroja, Professor Associado da Universidade de Aveiro, pela orientação que me prestou durante a realização do estágio e a redação deste relatório.

A todos os colegas e amigos que acompanharam o desenvolvimento deste trabalho e sempre me incentivaram, o meu bem-haja.

E, por último, aos meus pais, irmã e restantes familiares pelo amor, força e encorajamento que me deram no decorrer deste estágio e que, sem estes não seria possível de realizar, um inestimável e sincero muito obrigada.

Agradeço a Deus por me amparar nos momentos difíceis e me dar força interior para superar as adversidades.

A todos aqueles que contribuíram para o sucesso deste estágio, o meu sincero MUITO OBRIGADA.



**Palavras-chave**

CQO, Eficiência global, Efluente, Eletrocoagulação, Elétron, Eletrooxidação, ETAR, Inox, Parâmetros, Reator tubular

**Resumo**

O tratamento físico-químico de águas residuais, de origem industrial, mais comum é o tratamento baseado na adição de coagulante e floculante a um efluente. No entanto, o tratamento eletroquímico é um tipo de tratamento que tem vindo a ser explorado e estudado com mais ênfase ao longo dos últimos anos. O tratamento eletroquímico é uma tecnologia AOP (Processos de Oxidação Avançada) e divide-se em eletrólise direta (oxidação e redução) e indireta (eletrocoagulação-flotação e eletrooxidação). A eletrocoagulação e eletrooxidação divergem apenas pelo tipo de reações que ocorrem, devido ao material que constitui os elétrons. São processos complexos com uma multiplicidade de mecanismos que operam sinergicamente para remover poluentes da água. Tendo em conta a sua complexidade e ainda dificuldade de compreensão, existem na literatura diferentes versões acerca de quais os mecanismos chave, assim como diversas configurações geométricas de reatores e elétrons. Atualmente, este tipo de tratamento tem vindo a evoluir, tornando-se num método economicamente viável para o tratamento de uma grande variedade de águas residuais, nomeadamente, aquelas que possuem compostos recalcitrantes na sua composição.

O presente trabalho foi realizado nas instalações da VentilAQUA S.A. e, tendo em conta a sua área de especialidade, o trabalho exposto focou-se no desenvolvimento de soluções técnicas de AOP, nomeadamente na área eletroquímica (eletrocoagulação e eletrooxidação), para estudo dos parâmetros operacionais numa nova configuração geométrica para os elétrons. Tendo por base os contributos da revisão bibliográfica, o estudo incidiu num reator tubular, com elétrons de inox dispostos de forma concêntrica, à mesma distância entre si. Com este reator foram executados variados testes, com diferentes efluentes, que permitiram obter resultados operacionais de otimização de funcionamento, tendo em vista a remoção de poluentes. O estudo financeiro associado permitiu concluir que a eletrooxidação é significativamente mais económica que o tratamento físico-químico, nas condições operacionais e para os efluentes tratados.

Relativamente ao Acompanhamento e Gestão de ETAR's (Capítulo 4) foi possível verificar que todos os casos em estudo apresentam uma boa eficiência de remoção de matéria orgânica, permitindo a descarga do seu efluente com uma carga poluente que cumpre com os requisitos legais de descarga em meio hídrico.



**keywords**

COD, Effluent, Electrocoagulation, Electrode, Electro-oxidation, Overall efficiency, Parameters, Stainless Steel, Tubular Reactor, WWTP

**abstract**

The most common industrial wastewater treatment is physical-chemical treatment based on the addition of a coagulant and flocculant into the effluent. However, electrochemical treatment is a treatment that has been explored and investigated with more emphasis over the past few years. The electrochemical treatment is an AOP technology (Advanced Oxidation Processes) and is divided into direct electrolysis (oxidation and reduction) and indirect (electrocoagulation-flotation and electro-oxidation). The electrocoagulation and electro-oxidation only differ by the type of reactions that occur due to the material of the electrodes. Is a complex process with a multiplicity of operating mechanisms synergistically to remove pollutants from the water. Given the complexity and difficulty of non-understanding yet, in the literature there are different versions about which are the key mechanisms and different reactor and electrodes geometrical configurations. Currently, this type of treatment has evolved to become an economically viable method for the treatment of a variety of waste waters, particularly those that have recalcitrant compounds in its composition.

This work was carried out at the premises of VentilAQUA S.A.. Taking into account their area of expertise the work exhibited has focused on developing technical solutions AOP, namely in electrochemical (electrocoagulation and electro-oxidation), to study the operating parameters for a new geometric configuration for the electrodes. Based on the contributions of the literature review the study focused on a tubular reactor with stainless steel electrodes arranged concentrically, at the same distance apart. With this reactor various tests were performed with different effluents, which allowed to obtain operating results about profit optimization in order to remove pollutants. The associated financial study concluded that the electro-oxidation is significantly cheaper than the physical-chemical treatment in the operating conditions and the treated effluent.

Regarding the Monitoring and Management of WWTP's (Chapter 4) we found that all the cases in study have shown good removal efficiency of organic matter, allowing the discharge of their effluent pollutant load according to the legal requirements.



# Índice

Índice de Figuras .....	iii
Índice de Gráficos .....	v
Lista de Abreviaturas .....	vii
1. Introdução .....	1
2. Eletrocoagulação .....	3
2.1 – Enquadramento teórico .....	3
2.2 – Revisão bibliográfica .....	7
2.2.1 – História da eletrocoagulação (EC) .....	7
2.2.2 – Teoria da EC .....	8
2.2.3 – Reatores .....	15
2.2.4 – Dimensionamento da EC .....	17
2.2.5 – Vantagens do processo de EC .....	28
2.2.6 – Desvantagens do processo de EC .....	29
2.2.7 – Aplicações da EC .....	29
2.3 – Avaliação Experimental da Influência Paramétrica e da Configuração em Processos EO/EC .....	31
2.3.1 – Objetivos .....	31
2.3.2 – Materiais e Métodos .....	31
2.3.3 – Plano Experimental .....	32
2.3.4 – Resultados e discussão referentes à nova unidade laboratorial .....	33
2.3.5 – Conclusão do Estudo Teórico de Configuração .....	36
2.4 – Avaliação da Viabilidade Técnica da Aplicação da EO/EC .....	37
3. Resultados Experimentais da Operação do Reator Piloto .....	43
3.1 – Efluente 1 (Indústria Cosmética) .....	43
3.1.1 – Resultados experimentais do efluente 1 .....	43
3.1.2 – Análise e Discussão de Resultados do efluente 1 .....	46
3.1.3 – Conclusões do efluente 1 .....	48
3.2 – Efluente 2 (Efluente Sintético semelhante ao Cosmético) .....	49
3.2.1 – Resultados experimentais do efluente 2 .....	49
3.2.2 – Análise e Discussão de Resultados do efluente 2 .....	54
3.2.3 – Conclusões do efluente 2 .....	57
3.3 – Efluente 3 (Indústria de Processamento de Bacalhau) .....	59
3.3.1 – Resultados experimentais do efluente 3 .....	59

3.3.2 – Análise e Discussão de Resultados do efluente 3 .....	61
3.3.3 – Conclusões do efluente 3 .....	63
3.4 – Efluente 4 (Indústria Cosmética) .....	64
3.4.1 – Resultados experimentais do efluente 4.....	64
3.4.2 – Análise e Discussão de Resultados do efluente 4 .....	67
3.4.3 – Conclusões do efluente 4 .....	70
4. Acompanhamento da Gestão de ETAR's.....	73
4.1 – Enquadramento teórico .....	73
4.2 – Objetivos .....	74
4.3 – Materiais e Métodos .....	75
4.4 – Casos de Estudo.....	77
4.4.1 – Indústria Alimentar – Pescado/Bacalhau .....	77
4.4.2 – Aterro .....	80
4.5 – Discussão .....	84
4.6 – Conclusões.....	86
5. Conclusões Finais .....	87
6. Recomendações e trabalhos futuros .....	91
Bibliografia .....	93



# Índice de Figuras

Figura 1 – Esquema do Tratamento Eletroquímico .....	5
Figura 2 – O complexo processo da eletrocoagulação.....	8
Figura 3 – Diagrama esquemático de um reator de EC com elétrodo monopolar em conexões paralelas (Fonte: Adaptado de Mollah et al. (2004)) .....	10
Figura 4 – Interações dentro de um reator de eletrocoagulação .....	11
Figura 5 – Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ (s), considerando apenas espécies mononucleares de alumínio .....	11
Figura 6 – Diagrama de Ferro <i>de Pourbaix</i> , que mostra a região e direção em que o processo de EC ocorre .....	14
Figura 7 – Classificação de Reatores de Sistemas de Eletrocoagulação .....	15
Figura 8 – Reator Descontínuo.....	16
Figura 9 – Reator Contínuo .....	16
Figura 10 – Configurações Monopolar e Bipolar de Elétrodo, num Reator de Eletrocoagulação .	20
Figura 11 – Diagrama Convencional de Eletroflotação com Elétrodo Horizontais.....	21
Figura 12 – Diagrama Esquemático do Fluxo do Reator de EC, com Placas Verticais Altas como Elétrodo .....	21
Figura 13 – Diagrama Esquemático do Fluxo do Reator de EC, com Placas Horizontais Longas colocadas na borda .....	22
Figura 14 – Diagrama Esquemático do Fluxo do Reator de EC, com Placas Horizontais Curtas Fonte: Adaptado de Mollah <i>et al.</i> (2004).....	23
Figura 15 – Diagrama Esquemático de um Reator de EC, com Placas Horizontais Perfuradas Fonte: Adaptado de Mollah <i>et al.</i> (2004) .....	23
Figura 16 – Diagrama Esquemático de um Reator de EC, com Dois Tubos Concêntricos como Elétrodo Sacrificiais.....	24
Figura 17 – Primeira Configuração.....	33
Figura 18 – Segunda Configuração.....	34
Figura 19 – Terceira Configuração .....	34
Figura 20 – Quarta Configuração .....	35
Figura 21 – Quinta Configuração.....	35
Figura 22 – Unidade piloto: Reator Tubular de Inox.....	36

Figura 23 – Tratamento físico-químico (respetivamente, da esquerda para a direita): a) efluente bruto, b) efluente com adição de coagulante e acerto de pH, c) efluente com adição de floculante.	37
Figura 24 – Processo de Tratamento (respetivamente, da esquerda para a direita): a) Sedimentação da Lama, b) Filtração, c) Sobrenadante.....	38
Figura 25 – Processo de Eletrooxidação: Reator em funcionamento, com formação de espuma (à esquerda) e Efluente Tratado (à direita).....	39
Figura 26 – Processo de Eletrocoagulação (respetivamente, da esquerda para a direita): a) Reator de Placas de Ferro em funcionamento, b) Efluente tratado, c) Sedimentação da lama tratada ....	39
Figura 27 – Resumo dos resultados visuais obtidos (respetivamente da esquerda para a direita): água bruta, sobrenadante do F/Q, tratada EO – inox, tratada EC – ferro. ....	40
Figura 28 – Resultados do Processo de Eletrooxidação, no teste 1, em Reator Tubular de Inox ao longo do tempo de em ensaio (respetivamente da esquerda para a direita: a) t=2,5min, b) t=5min e c) t=7,5min) .....	44
Figura 29 – Resultados do Processo de Eletrooxidação, no teste 2, em Reator Tubular de Inox ao longo do tempo de em ensaio (respetivamente da esquerda para a direita: a) t=2,5min, b) t=5min e c) t=7,5min) .....	45
Figura 30 – Diagrama Representativo dos Ensaio Executados e Respetivas Eficiências Globais, para o teste 1 .....	59
Figura 31 – Diagrama Representativo dos Ensaio Executados e Respetivas Eficiências Globais, no teste 2.....	60
Figura 32 – Cone Imhoff utilizado para Decantação .....	75
Figura 33 – Fotómetro Multi-parâmetros de Bancada para Aplicações em Tratamento de Águas Residuais.....	76
Figura 34 – Esquema Ilustrativo das ETAR's existentes na Indústria Alimentar em estudo .....	78
Figura 35 – Amostras Recolhidas na Visita Técnica Realizada no mês de Abril à Indústria Alimentar .....	78
Figura 36 – Esquema Ilustrativo da ETAR existente no Aterro em estudo .....	80
Figura 37 – Amostras Recolhidas na Visita Técnica Realizada no mês de Abril ao Aterro.....	80

# Índice de Gráficos

Gráfico 1 – Percentagem de Remoção de CQO durante o Processo de Tratamento .....	41
Gráfico 2 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 1 (teste 1), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox.....	44
Gráfico 3 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 1 (teste 2), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox.....	46
Gráfico 4 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m <sup>3</sup> ) para os testes 1 e 2 .....	47
Gráfico 5 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/kg CQO removido) para os testes 1 e 2 .....	47
Gráfico 6 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 1), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox, a Caudal de 30L/h.....	50
Gráfico 7 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 1), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox.....	50
Gráfico 8 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 2), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox, a Caudal de 30L/h.....	51
Gráfico 9 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 2), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox, a Caudal de 10L/h.....	52
Gráfico 10 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 3), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox.....	53
Gráfico 11 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 4), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox.....	54
Gráfico 12 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m <sup>3</sup> ) para os testes 1 e 2, a Caudal 30 L/h ..	56
Gráfico 13 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m <sup>3</sup> ) para os testes 1 e 2, a Caudal 10 L/h ..	56
Gráfico 14 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/kg CQO removido) para os testes 1 e 2, quer a Caudal=30L/h quer a Caudal=10L/h .....	57
Gráfico 15 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m <sup>3</sup> ) para os testes 1 e 2 .....	62
Gráfico 16 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/kg CQO removido) para o teste 1 e 2 .....	62
Gráfico 17 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 4 (teste 1), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox.....	64
Gráfico 18 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 4 entre os dois Reatores Biológicos (teste 2) .....	65
Gráfico 19 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m <sup>3</sup> ) para o teste 2 .....	68
Gráfico 20 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/kg CQO removido) para o teste 2 .....	69
Gráfico 21 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m <sup>3</sup> ) para o teste 3 .....	69

Gráfico 22 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/kg CQO removido) para o teste 3 .....	70
Gráfico 23 – Percentagem de Remoção de CQO na Indústria Alimentar, ao longo do período em estudo.....	79
Gráfico 24 – Percentagem de Remoção de CQO, Azoto total e Fósforo total, no Aterro ao longo do período em estudo.....	82

# Lista de Abreviaturas

Ah – Ampere hora

AOP – Processos de Oxidação Avançada

C – Carbono

CBO<sub>5</sub> – Carência Bioquímica de Oxigênio

CQO – Carência Química de Oxigênio

ddp – Diferença de Potencial

DL – Decreto-Lei

EC – Eletrocoagulação

EO - Eletrooxidação

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

F/Q – Físico-químico

I&D – Investigação e Desenvolvimento

min - Minutos

N – Azoto

P – Fósforo

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PVC – Cloreto de Polivinil

SBR – Reatores Descontínuos Sequenciais

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

SST – Sólidos Suspensos Totais

ST – Sólidos Totais

S/V – razão área (S) por volume (V)

TRH – Tempo de Retenção Hidráulico

VLE – Valor Limite de Emissão



# 1. Introdução

O bem-estar ambiental é um fator determinante à condição humana. No entanto, com o avançar dos anos, e resultado das constantes evoluções que a espécie humana protagoniza, o número de fontes poluidoras tem vindo a aumentar exponencialmente. Deste modo, é cada vez mais importante ter em consideração o conceito de desenvolvimento sustentável, aplicado ao uso dos recursos que o planeta fornece. Neste sentido, é fundamental estabelecer um equilíbrio entre o uso/abuso de recursos e o estado do ambiente, de maneira a que este se mantenha estabilizado.

Um dos recursos essencial à sobrevivência é, claramente, a água, pelo que a sua qualidade constitui uma preocupação ambiental atual. Todo e qualquer impacte adverso sobre os recursos hídricos, pode conduzir a problemas sobre a saúde humana e os ecossistemas. Com o desenvolvimento industrial, a qualidade deste recurso fica condicionada, na medida em que se tem verificado um aumento na degradação da qualidade da água resultante de atividades que dão origem a poluentes emergentes. Este facto constitui, simultaneamente, um problema ao nível da hidrosfera, uma vez que interfere com a sua capacidade de autodepuração, bem como com a quantidade de água potável disponível. Tendo em conta todos estes aspetos, é fundamental assegurar que são seguidas/tomadas as medidas de proteção necessárias deste recurso essencial à vida, nomeadamente através da aplicação de diversas metodologias que visem prevenir a contaminação dos recursos hídricos e avaliação do grau de poluição de uma determinada massa de água, bem como o desenvolvimento de processos e tecnologias que permitam o tratamento da água, quer esta seja destinada ao consumo humano, quer seja uma água residual resultante das atividades desenvolvidas pelo Homem.

Existe, atualmente, legislação adequada que estabelece um vasto conjunto de medidas/regras para o uso apropriado dos recursos hídricos, interessando saber, para o caso de estudo, o Decreto-Lei nº 236/98, que estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos. No que diz respeito à descarga de águas residuais em coletores, os VLE são definidos pelas entidades competentes de cada zona, geralmente os SMAS – Serviços Municipalizados de Água e Saneamento.

O trabalho aqui descrito foi desenvolvido na VentilAQUA S.A., empresa constituída por um consórcio de empresas nacionais e internacionais com mais de 30 anos de experiência na área de estações de tratamento de águas residuais (ETAR) e de consumo. A VentilAQUA S.A. tem como

principais objetivos projetar, construir, instalar, manter e prestar assistência a unidades de tratamento de águas residuais e estações de tratamento de águas de consumo<sup>1</sup>.

No seu percurso, esta empresa desenvolveu competências técnicas, saberes e tecnologias suficientes para abordar a questão do tratamento de efluentes industriais em toda a sua abrangência de tecnologias, mercados e caudais. Desenvolveu ainda a capacidade industrial para fabrico de pequenas unidades compactas de tratamento de efluentes, de cariz físico-químico e biológico, em complemento das grandes unidades de tratamento com recurso a obra civil ou outro tipo de infraestruturas pré-fabricadas<sup>1</sup>.

A VentilAQUA S.A. fornece ao mercado soluções tecnológicas adequadas e desenvolvidas para cada caso, de acordo com as necessidades de cada cliente, tendo sido também criadas unidades específicas pré-montadas (ETAR's compactas) para aplicação em diversos sectores industriais, com o seu próprio design e tecnologia, desenvolvidos em colaboração com instituições nacionais e internacionais de investigação e apoiada nos seus contínuos programas de formação e I&D internos e externos<sup>1</sup>.

Tendo em conta a área de especialidade desta empresa, o trabalho exposto focou-se no desenvolvimento de soluções técnicas de processos avançados de oxidação (AOP), nomeadamente na área eletroquímica como é o caso da eletrocoagulação e eletrooxidação, através da operação de unidades laboratoriais/piloto, para estudo dos parâmetros operacionais numa nova configuração geométrica para os eléctrodos. Outro objetivo foi o estudo financeiro comparativo entre os ensaios físico-químicos e eletroquímicos. Foi também realizado um acompanhamento da gestão de ETAR's industriais, através da verificação do correto funcionamento das unidades construídas. Uma outra meta do trabalho apresentado foi a realização do controlo analítico em laboratório, que a empresa possui nas suas instalações, para complementar os dados obtidos nas atividades anteriores.

Em síntese, o presente relatório apresenta todo o trabalho desenvolvido durante o estágio realizado na VentilAQUA S.A.. Este encontra-se dividido em cinco partes, iniciando com uma breve introdução ao tema, seguida da apresentação do trabalho elaborado relativo ao processo de Eletrocoagulação e os respectivos resultados experimentais. Numa quarta etapa é aprofundado o Acompanhamento e Gestão de ETAR's e, por fim, são enunciadas as conclusões resultantes do estágio desenvolvido.

---

<sup>1</sup> Informação retirada do site: [www.ventilaqua.com](http://www.ventilaqua.com)



## 2. Eletrocoagulação

### 2.1 – Enquadramento teórico

Das atividades antropogénicas que se têm intensificado e desenvolvido nos últimos séculos foi o desenvolvimento industrial um dos principais tributários para a degradação ambiental que se verifica hoje em dia. De modo a não condicionar a própria existência, o Homem tem a responsabilidade de amenizar as consequências das suas ações, nomeadamente, através da adoção de boas práticas ambientais. A poluição gerada reflete-se a vários níveis, interferindo no estado de conservação e preservação do ambiente, nomeadamente, nos solos, na biodiversidade, no ar e na água. Essencial à vida, a água constitui um elemento necessário para quase todas as atividades humanas, sendo, ainda, componente da paisagem e do meio ambiente. Os principais usos dados à água são, essencialmente, o abastecimento doméstico e industrial, a irrigação, a recreação, a produção de energia elétrica, a aquicultura, a piscicultura, a pesca, entre outros. Trata-se, então, de um bem precioso, de valor inestimável, que deve ser, a qualquer custo, conservado e protegido (Setti *et al.*, 2001).

Os recursos hídricos têm a capacidade de diluir e assimilar águas residuais e resíduos, mediante processos físicos, químicos e biológicos, que proporcionam a sua autodepuração. No entanto, esta capacidade é limitada face à quantidade e qualidade de recursos hídricos existentes, pelo que, os aspetos de quantidade e qualidade são indissociáveis (Setti *et al.*, 2001).

Como consequência dos diferentes usos que se dá à água, resultam águas com menor qualidade, denominadas águas residuais. Segundo o Decreto-Lei nº 236/98, podem definir-se 3 tipos de águas residuais - águas residuais domésticas, águas residuais industriais e águas residuais urbanas:

«- Águas residuais domésticas – águas residuais resultantes de instalações residenciais e serviços, essencialmente provenientes do metabolismo humano e de atividades domésticas;

- Águas residuais industriais – todas as águas residuais provenientes de qualquer tipo de atividade que não possam ser classificadas como águas residuais domésticas nem sejam águas pluviais<sup>2</sup>;

- Águas residuais urbanas – águas residuais domésticas e a mistura destas com águas residuais industriais ou com águas pluviais.»

---

<sup>2</sup> Águas que resultam do escoamento de água das chuvas e do derretimento da neve (Metcalf&Eddy, 2003).

É ainda notória a falha de sistemas de tratamento em alguns locais, pelo que nem sempre as águas residuais produzidas têm local apropriado para a sua deposição, sendo descarregadas diretamente em meio hídrico, sem qualquer tipo de controlo. Atualmente, a maioria dos locais já possui coletor municipal para onde as águas residuais domésticas são diretamente descarregadas, seguindo, posteriormente, para uma ETAR, onde são aplicados os tratamentos necessários para que sejam atingidos os VLE de descarga, no meio recetor, definidos na legislação. Devido às atividades desenvolvidas, as águas residuais industriais apresentam uma qualidade muito variável. Assim, as infraestruturas de saneamento (coletor e ETAR) podem não ter capacidade suficiente para possibilitar a ligação de efluentes industriais (quer em termos de parâmetros qualitativos e quantitativos ou ausência de serviço, pelo que a própria indústria tem que fazer por cumprir com os VLE de descarga em meio hídrico, geralmente, através da instalação de uma ETAR. Consoante o tipo de indústria (agropecuária, têxtil, alimentar, farmacêutica, etc.) também o tipo de processo produtivo varia, o que influencia a quantidade e género de poluentes que as águas residuais vão apresentar.

Desta forma, o tratamento de águas residuais domésticas, urbanas e industriais é fundamental para a conservação dos recursos hídricos em padrões de qualidade compatíveis com a sua utilização para os mais diversos fins. As águas subterrâneas, embora mais protegidas da poluição, podem ficar seriamente comprometidas, quando contaminadas, na medida em que a sua recuperação é mais lenta.

Por outro lado, determinadas substâncias não se auto depuram e causam poluição cumulativa nas águas, quando não tratadas e lançadas nos diferentes meios recetores, o que constitui potenciais riscos para o homem, a fauna e a flora. A água pode servir, ainda, de veículo para a transmissão de doenças, principalmente quando ocorre a descarga de águas residuais não tratadas, constituindo um elevado risco para a saúde pública (Setti *et al.*, 2001).

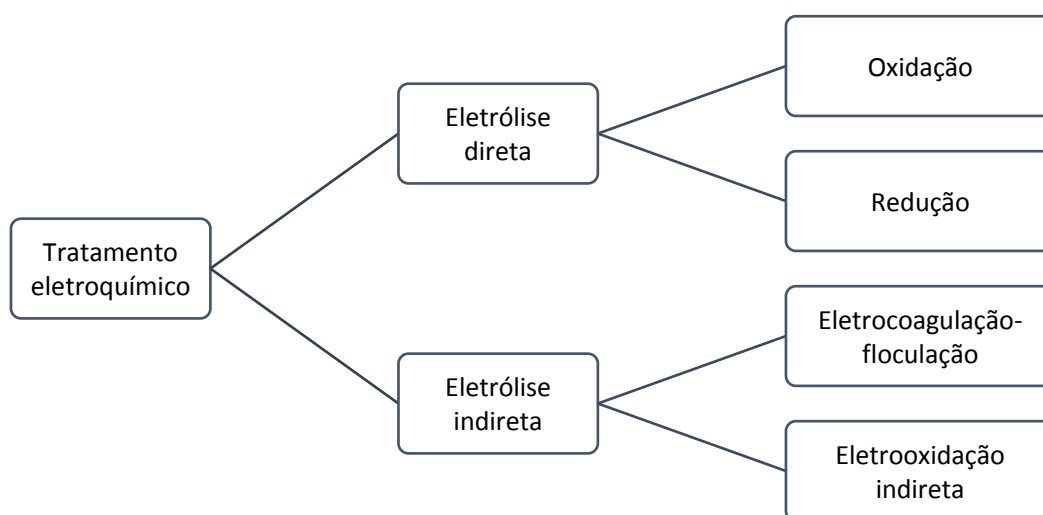
Neste sentido, é conveniente a definição do tratamento adequado ao efluente, antes deste ser lançado no meio recetor. No entanto, nem sempre se tem conseguido tratar determinado tipo de efluentes recorrendo aos métodos mais tradicionais (físico-químico e biológico), uma vez que com a evolução industrial têm surgido poluentes (denominados poluentes emergentes) para os quais ainda não existe uma legislação e tratamento adequados. A sua composição é mais ou menos desconhecida, pelo que estes compostos são difíceis de remover e são designados por compostos recalcitrantes. Os equipamentos existentes não estão adaptados para executar um tratamento correto, logo, são necessários métodos inovadores,

económicos e mais eficientes para purificar água para consumo, bem como tratar efluentes industriais, antes destes serem descarregados (Mollah *et al.*, 2004).

Os resultados obtidos por Madureira *et al.* (2010), indicam bioacumulação de poluentes farmacêuticos, na medida em que estes não conseguem ser degradados nas ETAR's existentes. Esta acumulação de poluentes pode conduzir a ecotoxicidade, dado que a água testada serve para abastecer a população. É evidente a falha dos atuais sistemas de tratamento, pelo que é fundamental a necessidade de tratar os novos poluentes emergentes, nomeadamente, através de tecnologias denominadas por Processos de Oxidação Avançada (AOP) (Madureira *et al.*, 2010).

Os processos avançados de oxidação constituem um conjunto de técnicas de oxidação, apontadas como promissoras, e que normalmente envolvem baixas temperaturas e pressões (Britto and Rangel, 2008). As AOP são usadas para oxidar constituintes orgânicos complexos encontrados em águas residuais, que são difíceis de degradar por via biológica em produtos finais mais simples. Quando a oxidação química é utilizada, pode não ser necessária para oxidar completamente um determinado composto ou grupo de compostos. Em muitos casos, a oxidação parcial é suficiente para tornar os compostos específicos mais sensíveis ao tratamento biológico subsequente ou para reduzir a sua toxicidade (Metcalf&Eddy, 2003). Diversos sistemas reacionais são empregados nas AOP's, mas em todos eles são produzidos radicais livres hidroxilos ( $\text{OH}^\cdot$ ). Estas espécies ativas reagem rápida e indiscriminadamente com as moléculas orgânicas, seja por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogénio em moléculas orgânicas alifáticas. O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigénio, dando início a uma série de reações de degradação, que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente dióxido de carbono e água (Britto and Rangel, 2008).

O tratamento eletroquímico faz parte dos AOP e divide-se em eletrólise direta (oxidação e redução) e indireta (eletrocoagulação-floculação e eletrooxidação indireta), de acordo com o esquema representado na Figura 1.



**Figura 1 – Esquema do Tratamento Eletroquímico**  
Fonte: adaptado de Curinha (2008)

Em função da água a tratar, aplica-se uma ou ambas tecnologias (eletrocoagulação e/ou eletrooxidação), de forma a alcançar os objetivos definidos (Curinha, 2008). A eletroflotação (EF), eletrodecantação, eletrocoagulação (EC) e remediação eletrocinética<sup>3</sup> (para solos contaminados) oferecem a possibilidade de serem facilmente implementadas, requerendo uma quantidade mínima de produtos químicos. Como apresentam facilidade de manuseamento e implementação, estas técnicas eletroquímicas possuem um elevado potencial para substituir os processos que exigem grandes volumes e/ou elevado número de produtos químicos, bem como os grandes reatores existentes numa típica ETAR. O tratamento eletroquímico de efluentes tem sido estudado, mas poucos autores se têm focado nas variáveis que são fundamentais para a melhoria do desempenho desta aplicação (Mollah *et al.*, 2004).

Os tratamentos eletroquímicos têm um baixo custo de exploração e um moderado investimento (quando comparadas com as eficiências de tratamento e os custos dos processos convencionais). A rapidez de tratamento e a sua capacidade de ampliação convertem-nos em tratamentos muito competitivos e versáteis, face aos sistemas de tratamento convencionais. O elevado rendimento destes processos faz com que, na maioria dos casos a água fique apta para ser reutilizada ou descarregada, quer seja diretamente em meio hídrico recetor ou em coletor municipal (Curinha, 2008).

Deste tipo de tratamento, a eletrocoagulação tem já uma longa história como tecnologia de tratamento de água para remoção de uma grande variedade de poluentes. Contudo, esta nunca foi aceite como a principal tecnologia de tratamento de água. A falta de uma abordagem sistemática para operação/design do reator de eletrocoagulação e a questão da confiança nos elétrodos (em particular o fenómeno da passivação dos elétrodos ao longo do tempo) têm limitado a sua aplicação. No entanto, recentes melhorias técnicas combinadas com a crescente necessidade de instalações descentralizadas de pequena escala para tratamento de água conduziram a uma reavaliação da eletrocoagulação (Holt *et al.*, 2005; Pérez-Sicairos *et al.*, 2011).

---

<sup>3</sup> O processo de remediação eletrocinética consiste na aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade através do solo entre dois ou mais elétrodos (Guaracho *et al.*, 2004).

## **2.2 – Revisão bibliográfica**

### **2.2.1 – História da eletrocoagulação (EC)**

Segundo Ticianelli and Gonzalez (2005), os primeiros estudos eletroquímicos datam de 1786. Estes foram realizados por Galvani, quando observou que uma perna de rã se “movia”, após a aplicação de uma diferença de potencial elétrico. Galvani imaginava que o sistema formava um condensador, descarregando a sua eletricidade na perna.

Mais tarde, nos meados do século XVIII, um físico italiano, Alexandre Volta, verificou que o tecido da perna permitia a passagem de eletricidade, explicando o fenômeno. Volta pôde também, com base nas suas experiências, concluir que os metais possuíam reatividades diferentes. Assim, nesta altura já eram conhecidos os condutores metálicos e, portanto, o novo condutor (tecido da perna de rã) foi reconhecido como sendo um condutor eletrolítico. No entanto, a maior descoberta deste investigador ocorreu em 1796, ao inventar a pilha voltaica, formada por chumbo e prata imersos num eletrólito (Cerqueira, 2006; Ticianelli and Gonzalez, 2005).

Em 1800, Nicholson e Carlisle descobrem a eletrólise da água e, em 1805, Grotthus propõe o mecanismo do salto protónico para a condução elétrica em soluções ácidas. Em 1834, Michael Faraday enunciou as leis quantitativas da eletrólise (Cerqueira, 2006). No ano de 1836, John Frederic Daniell, construiu uma pilha com elétrodos de cobre e zinco, mas cada elétrodo ficava numa célula individual, possuindo um tubo (chamado de "ponte salina"), que ligava as duas partes, aumentando a sua eficiência. Este tipo de dispositivo passou a ser chamado de pilha de Daniell<sup>4</sup>.

No ano de 1884, Svante August Arrhenius expôs a Teoria da Dissociação Eletrolítica, que permitiu a descoberta de que, em meio aquoso, os iões transportam corrente elétrica (Cerqueira, 2006).

A partir dos finais do século XIX começam a surgir, pela Europa, os primeiros processos de tratamento de águas residuais, sendo registadas algumas patentes, como por exemplo, no ano de 1890, quando J.T. Harris patenteou um processo eletrolítico com elétrodos de ferro e alumínio (Cerqueira, 2006).

O resultado da evolução científica culminou na eletrocoagulação (EC) - processo eletrolítico - que existe há mais de um século, tendo a primeira patente sido emitida em 1906. No entanto, apenas recentemente é que o processo tem vindo a ser completamente desenvolvido e comercializado a um nível em que se tornou muito eficaz, livre de químicos e economicamente

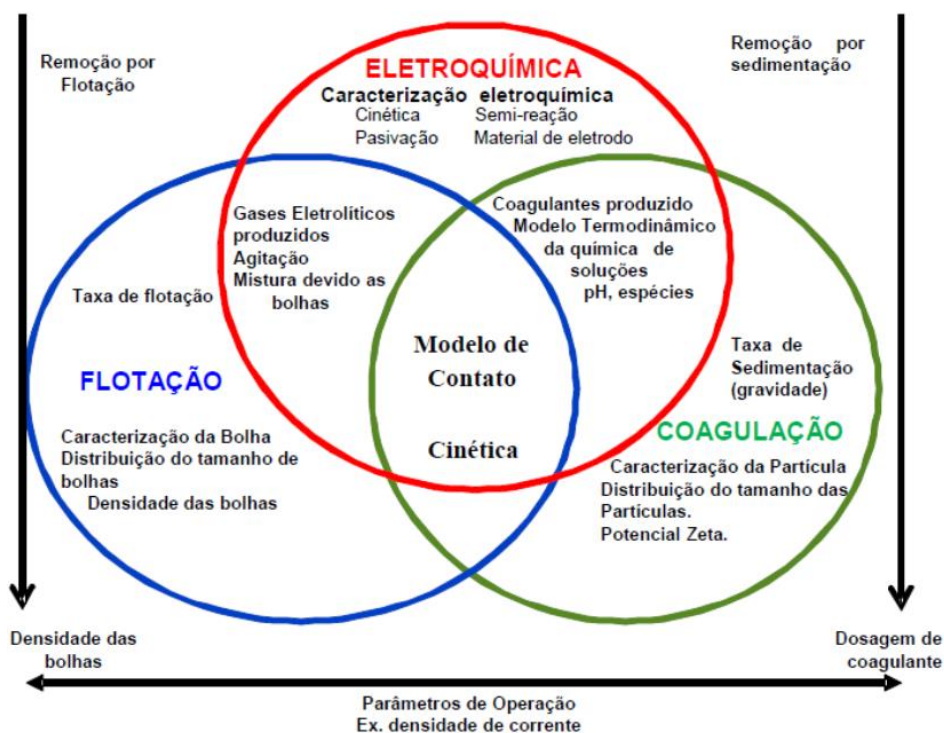
---

<sup>4</sup> Informação retirada do site: [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)

viável para o tratamento de uma grande variedade de águas residuais com compostos recalcitrantes<sup>5</sup>.

### 2.2.2 – Teoria da EC

A eletrocoagulação é definida, atualmente, como uma tecnologia que está na intersecção de outras três tecnologias fundamentais: a eletroquímica, a coagulação e a flotação (ver Figura 2). No entanto, para a EC desempenhar um papel mais amplo, como uma tecnologia que seja aceite e confiável para o tratamento de água, é necessária ainda mais investigação, que se concentre em explicar e quantificar as interações importantes entre as tecnologias de base, em vez de realizar trabalhos específicos, centrados nos poluentes ou em qualquer uma das tecnologias referidas (Holt, P. K. *et al.*, 2005).



**Figura 2 – O complexo processo da eletrocoagulação**  
Fonte: Gonzales and Torem (2010)

A EC é aplicável ao tratamento de águas residuais e, atualmente, está a crescer consideravelmente, quer a nível técnico quer em termos de popularidade (Mollah *et al.*, 2004). Esta veio a desenvolver-se nos últimos anos e apresenta-se como alternativa de tratamento para águas residuais industriais, tais como as resultantes da indústria têxtil, alimentar, mineira, farmacêutica, papel, detergentes entre muitas outras, oferecendo múltiplas vantagens

<sup>5</sup> Informação disponível em: [http://www.eflo.com/pdfs/EfloEC\\_Brochure\\_Rev\\_1\\_3.pdf](http://www.eflo.com/pdfs/EfloEC_Brochure_Rev_1_3.pdf)

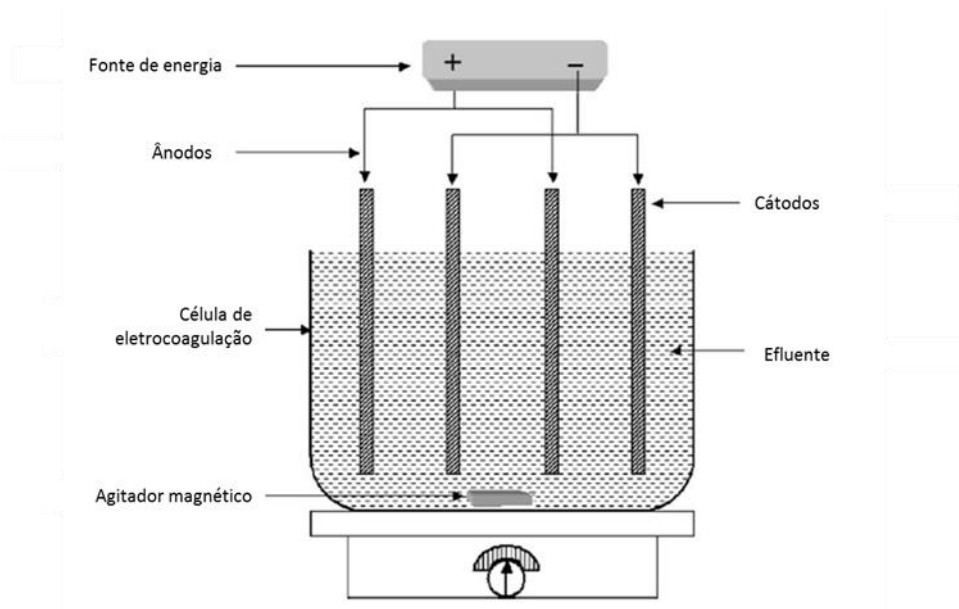
comparativas com as tecnologias tradicionais (como por exemplo, baixo custo de manutenção e o facto de não requerer o uso de produtos químicos), segundo Chen *et al.* (2000), pois devido à grande variabilidade da composição das águas residuais, a maioria dos métodos convencionais está a tornar-se inadequada e insuficiente (Koby, Can and Bayramoglu, 2003).

As águas residuais industriais possuem, geralmente, um maior número e quantidade de poluentes pelo que a poluição provocada por este tipo de águas é elevada. Com a eletrocoagulação é possível minimizar os efeitos que a poluição provoca no ambiente, tais como a eutrofização, alterações na quantidade de oxigénio dissolvido disponível, turvação, etc., uma vez que permite tratar as águas antes destas serem descarregadas nos meios hídricos recetores, prevenindo variadíssimos impactes ao nível dos ecossistemas. De salientar que no tratamento de efluentes altamente contaminados, um tratamento convencional químico garante uma eficiência que ronda valores próximos dos 50%, valor normalmente insuficiente para o cumprimento dos normativos legais de descarga. Os processos eletroquímicos, por seu lado, apresentam uma maior eficiência no tratamento de efluentes deste tipo, permitindo alcançar eficiências na ordem dos 90%, de acordo com resultados experimentais anteriores decorridos em laboratório, da VentilAQUA, S.A..

Desta forma, a aplicação da técnica de eletrocoagulação consiste numa alternativa para o tratamento de águas residuais, sendo uma tecnologia de complementaridade (provocando aumento de eficiência do sistema convencional) ou mesmo de substituição total dos processos químicos e biológicos convencionais (Morante, 2002).

Tal como já foi referido, a EC é um processo que utiliza os princípios de coagulação-floculação num reator eletrolítico. A coagulação define-se como um processo de destabilização de partículas coloidais, enquanto a floculação é o termo usado para descrever o processo pelo qual o tamanho das partículas aumenta, como resultado de colisões de partículas (Metcalf&Eddy, 2003). Sendo a EC um processo de remoção de poluentes por via eletroquímica, o reator é provido de uma fonte de corrente elétrica que promove a produção de uma força eletromotriz, provocando uma série de reações químicas. A fonte de corrente eléctrica é constituída por eléctrodos (geralmente placas metálicas de ferro ou alumínio) encarregues de contribuir com iões de carga positiva ( $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ , respetivamente), que, por sua vez, provocam a neutralização das partículas existentes no efluente (Morante, 2002; Ruiz, 2011), de acordo com o representado na Figura 3. Devido aos iões resultantes dos ânodos solúveis (coagulantes produzidos “*in situ*”), os poluentes em suspensão são destabilizados, emulsionados ou dissolvidos num meio aquoso (Ruiz, 2011),

agregando-se para formar partículas de maiores dimensões (flocos), que podem ser removidos por um método de separação físico, como por exemplo, a flotação, a sedimentação (no caso da lama sedimentar, em vez de flotar) ou a filtração (Chen *et al.*, 2000; Morante, 2002).



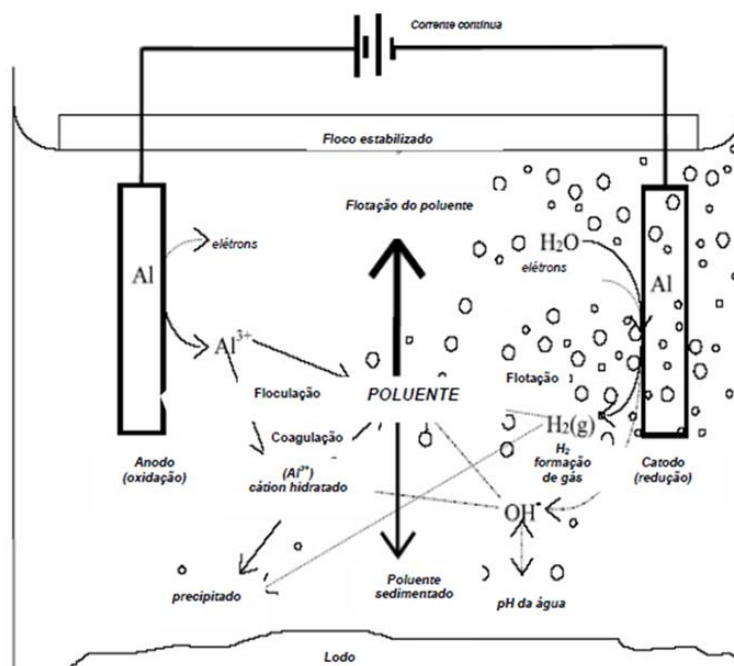
**Figura 3** – Diagrama esquemático de um reator de EC com eletrodos monopolares em conexões paralelas (Fonte: Adaptado de Mollah *et al.* (2004))

De acordo com Silva (2002), citado por (Cerqueira, 2006), em função da complexidade dos fenômenos envolvidos nos processos eletrolíticos de tratamento de efluentes, ocorrem três etapas sucessivas de operação:

- i) “Formação de um agente coagulante através da oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício (Fe ou Al), ocorrendo a neutralização das cargas superficiais, a destabilização das partículas coloidais e a quebra de emulsões (eletrocoagulação)”;
- ii) “Coalescência das partículas destabilizadas pelos  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$  (coagulantes naturais), o que favorece a formação e o crescimento dos flocos (eletrofloculação)” (Mollah *et al.*, 2004);
- iii) Formação de bolhas de oxigênio ( $O_2$ ) no ânodo e de hidrogênio ( $H_2$ ) no cátodo, que, ao ascenderem à superfície e adsorvidas pelos flocos, arrastam as partículas e impurezas em suspensão no meio para a superfície, promovendo, dessa forma, a clarificação do efluente (eletroflotação) (Cerqueira, 2006).

Na Figura 4 estão esquematizadas as interações descritas, que ocorrem dentro da célula de eletrocoagulação (Cerqueira, 2006).

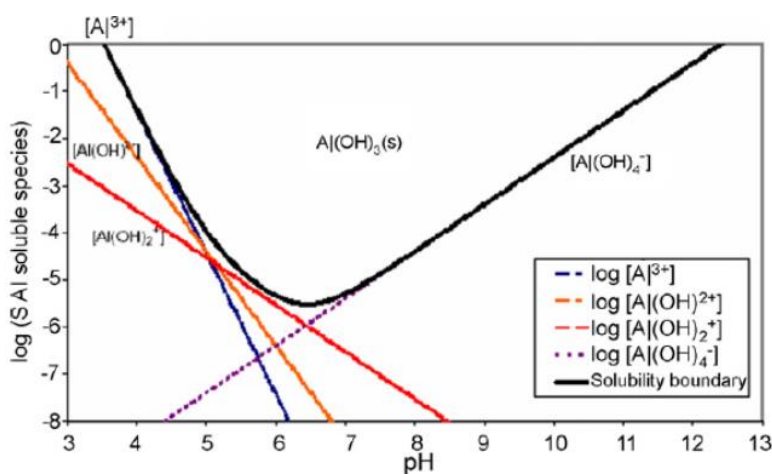




**Figura 4** – Interações dentro de um reator de eletrocoagulação  
Fonte: Cerqueira (2006)

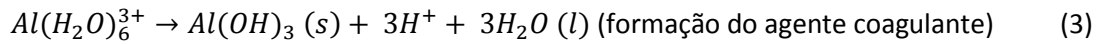
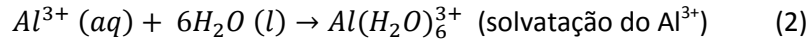
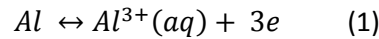
Durante o processo de eletrocoagulação ocorrem várias reações químicas ao nível do ânodo e ao nível do cátodo. O ânodo é o local onde ocorrem reações de oxidação, ou seja, há libertação de eletrões, formando-se catiões (iões de carga positiva) enquanto no cátodo ocorrem reações de redução, ou seja, formam-se aniões (iões de carga negativa).

Na presença de **elétrodos de alumínio**, dependendo do pH do meio aquoso, podem formar-se ainda outras diferentes espécies iónicas, tais como,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (Cerqueira, 2006). Na Figura 5 é possível visualizar a hidrólise dessas espécies de alumínio em função do pH, formando-se compostos solúveis, apenas com pH superior a 7 (Bensadok *et al.*, 2008).

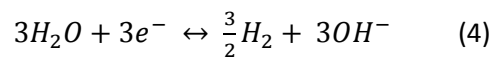


**Figura 5** – Diagrama de solubilidade do hidróxido de alumínio  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ , considerando apenas espécies mononucleares de alumínio  
Fonte: (Bensadok *et al.*, 2008)

As principais reações base que ocorrem no ânodo são as seguintes (Alinsafi *et al.*, 2005; Kobya *et al.*, 2003; Monser and Adhoum, 2004):



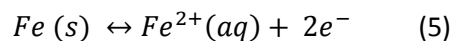
Segundo os mesmos autores, no cátodo ocorre a seguinte reação:



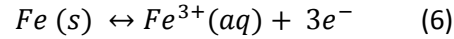
Em ambientes aquosos e condições típicas do processo de EC, o alumínio dissolve-se apenas na forma trivalente Al (III), ao passo que o ferro pode dissolver-se em Fe bivalente (II) e Fe trivalente (III). O  $Fe^{2+}$  pode ainda oxidar a  $Fe^{3+}$  se o potencial de oxidação-redução e as condições de pH forem as adequadas. O oxigênio tem que estar presente e o pH tem que ser neutro ou alcalino, para que se atinja uma taxa de reação razoável (Vepsalainen, 2012).

Moreno *et al.* (2009) citados por (Vepsalainen, 2012), estudaram as reações eletroquímicas de elétrodos de ferro no sistema de EC. De acordo com os seus resultados e os dados termodinâmicos apresentados, o potencial do ânodo de ferro, num sistema de EC, é na região onde o  $Fe^{3+}$  é produzido. No entanto, alguns outros autores (Praga *et al.*, 2005; Gomes *et al.*, 2007), citados por (Vepsalainen, 2012), sugerem que o potencial do cátodo é na região onde o  $Fe^{3+}$  é reduzido à forma de  $Fe^{2+}$  e, por conseguinte, ambas as formas existem no sistema de EC. Segundo Sasson *et al.* (2009), citados por (Vepsalainen, 2012), o ferro é produzido nos ânodos, principalmente na forma bivalente. Em condições de pH baixo, a dissolução química do ferro pode ser significativa e a concentração total de ferro pode ser mais elevada do que o teoricamente esperado. Estes autores também estudaram a oxidação do  $Fe^{2+}$  produzido e, de acordo com os seus resultados, não ocorreu oxidação significativa a pH igual a 5, sendo a taxa de oxidação moderada a pH 6 e muito rápida na gama de pH de 7-9.

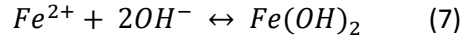
Assim, na presença de **elétrodos de ferro**, e segundo Moreno-Casillas *et al.* (2007), no ânodo ocorre (favoravelmente a  $pH < 4$ ) a reação (5) ou (6):



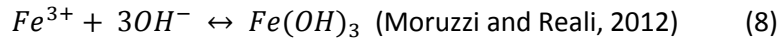
ou



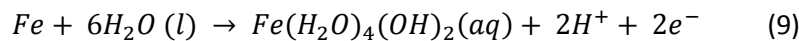
Do mesmo modo que para o alumínio, o catião formado ( $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) é solvatado (favoravelmente a  $4 < pH < 7$ ), sendo depois formado o agente coagulante:



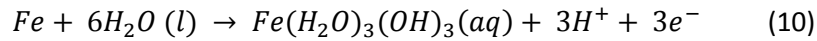
Ou



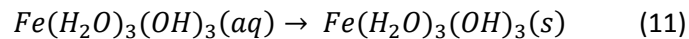
Ou seja,



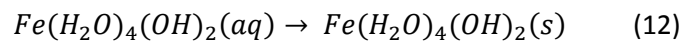
ou



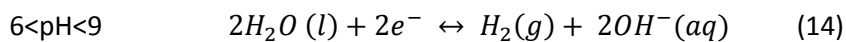
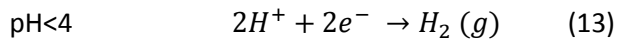
O hidróxido de ferro (III) precipita, originando flocos amarelados, segundo a seguinte reação (Moreno-Casillas *et al.*, 2007):



Quando o pH atinge valores superiores, variando entre 6 e 9, para além das reações já mencionadas, ocorre também a precipitação do ferro (II), originando flocos verde-escuros, através da reação seguinte:

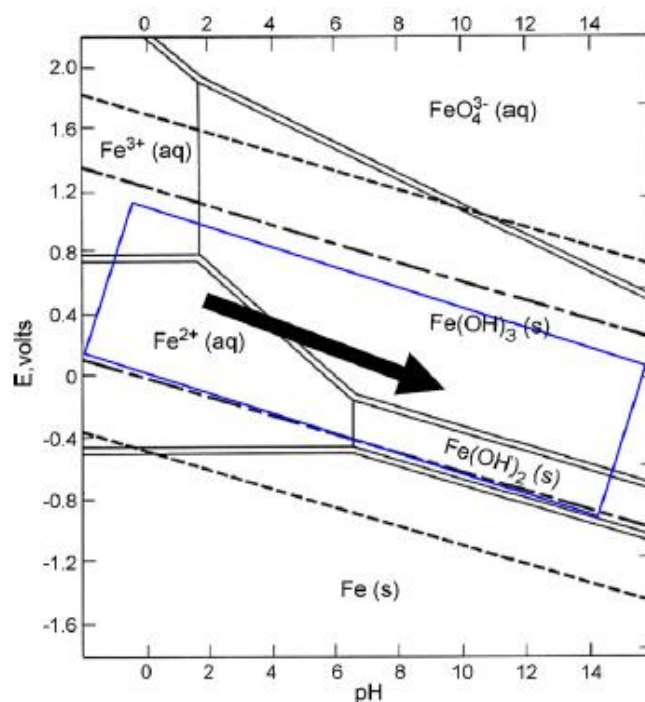


Simultaneamente, no cátodo, ocorre a formação de hidrogénio, que se processa da mesma forma que nos elétrodos de alumínio (Alinsafi *et al.*, 2005; Kobya *et al.*, 2003; Monser and Adhoum, 2004):



Resumidamente, ambas as equações proporcionam um aumento do valor de pH, na medida em que há o consumo de iões  $H^{+}$  e a formação de radicais  $OH^{-}$ , que contribuem para o aumento da alcalinidade da solução.

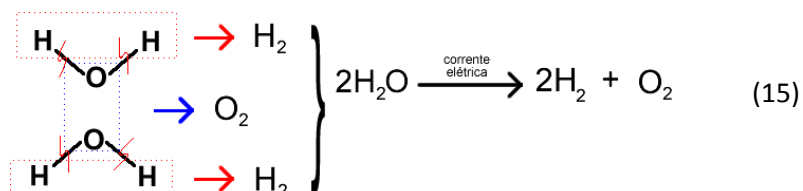
O Diagrama de Ferro de *Pourbaix* ilustra o facto das condições em termos de concentração, espécies existentes e pH não serem constantes. O processo da eletrocoagulação parece ocorrer numa região paralela à linha de evolução do hidrogénio, sendo as alterações mais evidentes à direita, como é possível visualizar na Figura 6 (Moreno-Casillas *et al.*, 2007).



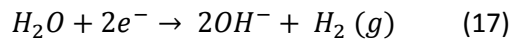
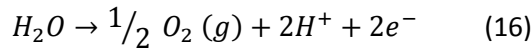
**Figura 6** – Diagrama de Ferro de *Pourbaix*, que mostra a região e direção em que o processo de EC ocorre

Fonte: Moreno-Casillas *et al.* (2007)

Na presença de **elétrodos de inox**, o processo que ocorre designa-se eletrooxidação. Neste caso, a corrosão do material do elétrodo é manifestamente inferior, pois não há formação do coagulante *in situ*. No ânodo, ocorre a eletrólise da água (equação (15)<sup>6</sup> e (16)) e, simultaneamente, no cátodo, ocorre a libertação de bolhas de hidrogénio (equação (17)) que ajudam à remoção dos poluentes (Mota, 2011).



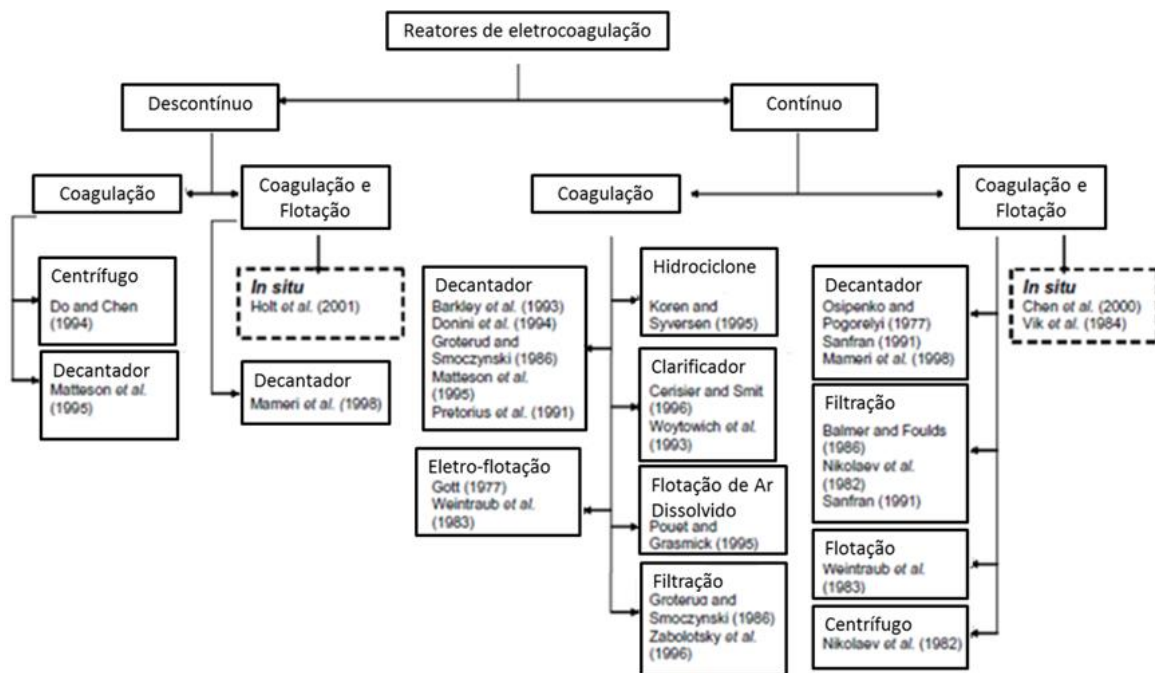
<sup>6</sup> Informação disponível em: <http://battlenerds.wordpress.com/2008/06/22/empresa-japonesa-apresenta-carro-movido-a-agua/>



Este aspeto pode ser um importante ponto a ter em consideração aquando do dimensionamento de reatores, uma vez que se pode colocar uma maior área de cátodo (favorecendo a formação de  $H_2$  e, conseqüentemente, a flotação) ou uma maior área de ânodo promovendo a hidrólise.

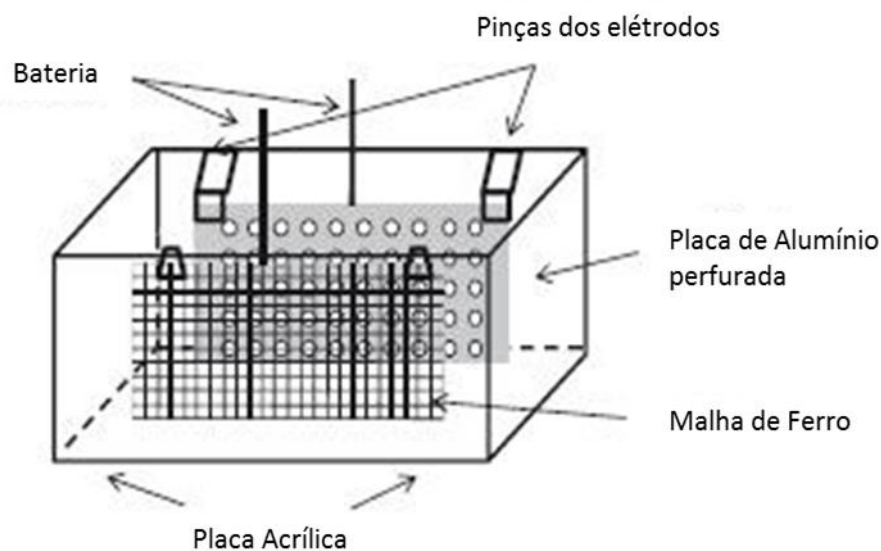
### 2.2.3 – Reatores

Segundo Holt (2002), para se projetar um reator de EC é necessário definir, em primeiro lugar, se se pretende um reator a funcionar em descontínuo ou em contínuo e qual o tipo de tecnologia de separação a usar. Assim, Holt *et al.* (2005) e Holt (2002) definem a existência de variados reatores de EC (Figura 7).

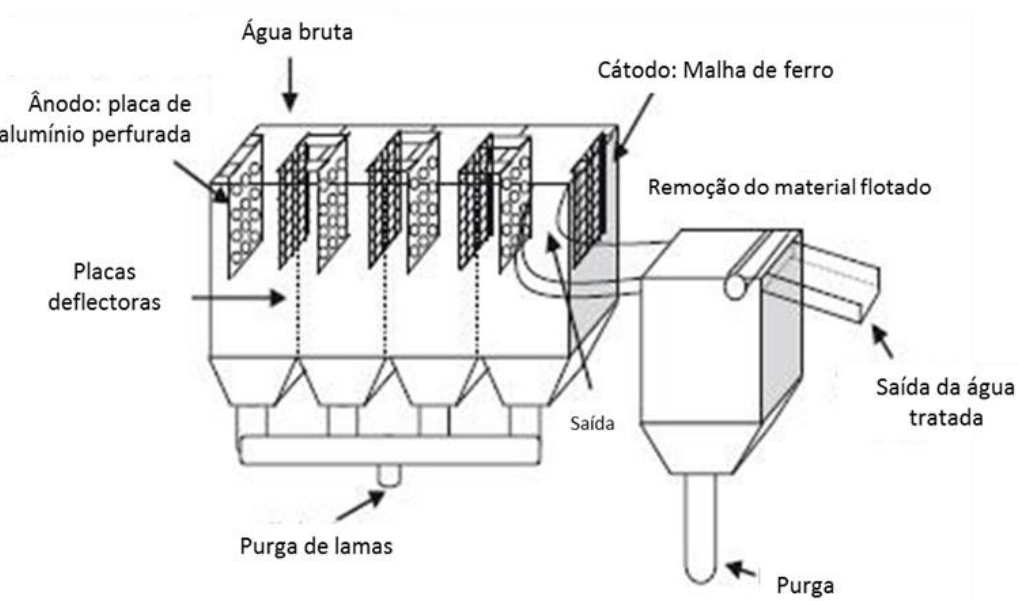


**Figura 7 – Classificação de Reatores de Sistemas de Eletrocoagulação**  
Fonte: Adaptado de Holt *et al.* (2005)

Assim, na Figura 8 e Figura 9 são apresentadas a representação esquemática de um reator descontínuo e de um reator contínuo.



**Figura 8 – Reator Descontínuo**  
 Fonte: adaptado de Pérez-Sicairos *et al.* (2011)



**Figura 9 – Reator Contínuo**  
 Fonte: adaptado de Pérez-Sicairos *et al.* (2011)

Segundo Holt (2002), a literatura reporta que são os reatores em contínuo que existem em funcionamento em maior quantidade. Na Tabela 1 apresenta-se uma comparação entre os dois sistemas.

**Tabela 1 – Diferenças entre os Reatores Descontínuo e Contínuo**

Fonte: Adaptado de Holt (2002)

Descontínuo	Contínuo
Volume constante	Caudal constante
Concentrações internas variam com o tempo	Concentrações internas constantes
Desempenho relacionado com o tempo de reação	Desempenho relacionado com o tempo de residência no reator
Operação dinâmica	Operação em estado estacionário
Composição uniforme (boa mistura)	Composição variada (de boa mistura a plug flow)

Assim, segundo Holt (2002), os reatores em descontínuo dependem do tempo de residência e são difíceis de modelar matematicamente. Os sistemas em contínuo têm-se mostrado mais económicos do que os descontínuos (para grandes volumes) e melhores para processos industriais que operam com elevados caudais, como por exemplo as estações de tratamento de água.

Os reatores descontínuos à escala laboratorial podem fornecer valiosas informações mecânicas para reatores contínuos à escala real. O inverso também é aplicável, ou seja, também é possível transferir a experiência industrial para as experiências de laboratório. Esta transferência de conhecimento entre os dois sistemas, descontínuo e contínuo, melhora o desenvolvimento tecnológico e o avanço da EC (Holt, 2002).

#### 2.2.4 – Dimensionamento da EC

Tal como já foi referido anteriormente, uma das questões do processo de eletrocoagulação diz respeito ao dimensionamento de um reator que reúna as condições ideais para a sua operacionalidade, tendo sempre como objetivo principal a obtenção de uma eficiência máxima no binómio técnico-económico. Um aspeto importante focado por Mollah *et al.* (2004) é que, a diferença de potencial (ddp) entre os elétrodo, a acumulação de  $O_2$  e  $H_2$  junto aos elétrodo e o impedimento da transferência de massa através dos espaços entre os elétrodo, devem ser mínimos. A ddp depende ainda de outros parâmetros, tais como a condutividade da solução, a distância entre os dois elétrodo e a geometria do elétrodo. O efeito negativo de um valor elevado de resistividade do meio pode ser minimizado de três maneiras diferentes: o uso de uma solução altamente condutora; a diminuição da distância entre os elétrodo ou a existência de um meio eletrónico para compensar a ddp (através de uma ação de feedback de um potenciómetro, nomeadamente, a regulação da sua potência) (Mollah *et al.*, 2004).

Assim sendo, através da literatura verificou-se que existe influência de diversos aspetos físicos e químicos para o dimensionamento de células de EC, que, por sua vez, se podem influenciar mutuamente (Ahmed and Ali, 2011; Butler *et al.*, 2011; Castrillón and Agudelo, 2007; Golder, Samanta and Ray, 2007).

### **Aspetos físicos**

Os aspetos físicos são: tipo de operação do reator (descontínuo ou contínuo); geometria do reator; tempo de retenção; densidade de corrente a aplicar (corrente e tensão); configuração dos elétrodos (área de contacto, distância entre placas, número de placas, tipo de arranjos e de geometria das placas); agitação; aspetos relacionados com o *scale-up*.

#### **i. Tipo de operação**

No que diz respeito a este parâmetro pode optar-se por um reator a funcionar em descontínuo ou em contínuo, como já foi anteriormente explicado.

#### **ii. Geometria do reator**

A geometria do reator exerce influência sobre determinados parâmetros operacionais, nomeadamente, nas características da mistura, no escoamento do efluente, na formação dos flocos, na trajetória das bolhas formadas e na eficiência da flotação. Através de literatura, o esquema mais vulgar consiste num reator eletrolítico paralelepipedico, com placas metálicas de ferro, como elétrodos, e um sistema de separação a jusante do mesmo (Holt *et al.*, 2006).

#### **iii. Tempo de retenção**

O tempo de retenção ou de residência diz respeito ao tempo que os contaminantes existentes no efluente estão dentro da célula eletroquímica. Os contaminantes reagem entre as placas, pelo que este tempo de retenção corresponde também ao tempo de reação. Este parâmetro exerce influência no processo, pois quanto maior for o tempo de retenção, maior será o tempo em que as reações podem ocorrer e, consequentemente, o tempo de contacto é superior, o que conduz a uma maior eliminação de agentes poluentes (Ramalho, 2008). Contudo, um tempo de retenção demasiado prolongado poderá originar um maior custo energético, bem como um maior desgaste dos eletródos no caso de estes serem dadores de iões, levando a uma contaminação desnecessária do efluente a tratar.



#### iv. Densidade de corrente

De acordo com a lei de Faraday, a passagem de corrente elétrica é responsável pelo desgaste dos eletrodos e está também relacionada com a potência consumida. Desta, resulta o custo operacional maioritário do processo de eletrocoagulação, pelo que é um dos mais importantes parâmetros a controlar (Ramalho, 2008).

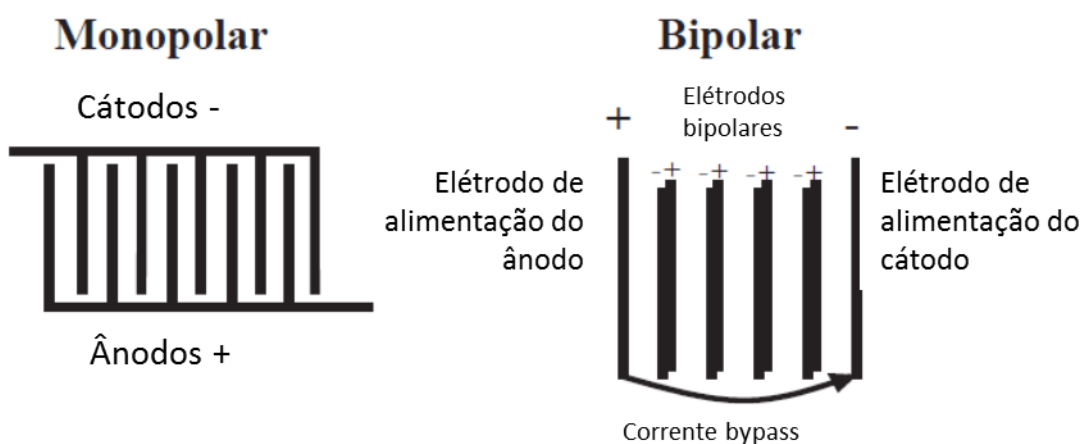
Este parâmetro define-se como a corrente elétrica fornecida ao eletrodo a dividir pela área reacional do mesmo (geralmente, na literatura, as unidades são mA/cm<sup>2</sup> ou A/m<sup>2</sup>) (Holt *et al.*, 2006). A densidade de corrente determina, então, a taxa de libertação eletroquímica de espécies iónicas para a água, ou seja, a taxa de produção de agentes coagulantes e de borbulhamento eletrolítico, que, por sua vez, representa a taxa de remoção de contaminantes. Não existe, no entanto, um valor fixo de densidade de corrente, pois para cada situação pode ser desejável/necessário a aplicação de uma intensidade maior ou menor.

#### v. Configuração dos eletrodos

Tal como já foi referido anteriormente, no formato mais comum de reator encontrado na literatura, os eletrodos são placas retangulares. Uma noção fundamental diz respeito à área de contacto dos eletrodos, ou seja, a área disponível de reação entre os eletrodos e os constituintes do efluente, na medida em que a intensidade de corrente está dependente deste fator, tal como a eficiência de remoção do processo. A área útil é, claramente, proporcional ao número de placas. Por sua vez, o número de placas depende da distância entre elas, pois o aumento da distância proporciona o aumento da resistência “óhmica” da solução, dificultando a passagem de corrente responsável pelo tratamento do efluente. Consequentemente, uma maior resistência conduz a um aumento de custo de operação, na medida em que ocorre desperdício de energia, pelo que é necessário estabelecer uma distância ótima entre eletrodos apropriada a cada tipo de efluente (Ramalho, 2008). Por exemplo, a distância deve ser tanto maior quanto maior for a condutividade do efluente, tendo em atenção que, para condutividades baixas, deve ser tanto menor, para que não ocorra um aumento exagerado da potência (Cerqueira, 2006).

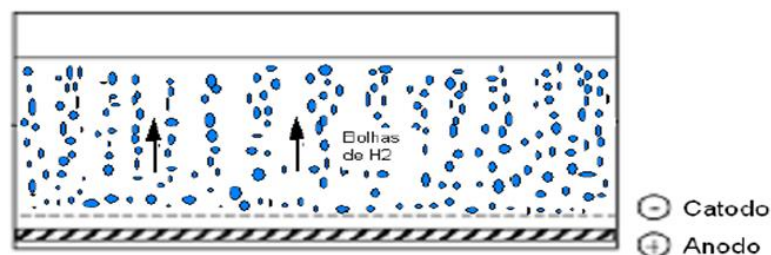
Outro aspeto importante estudado na configuração dos eletrodos diz respeito ao facto de esta ser monopolar ou bipolar. Segundo Golder *et al.* (2007), na configuração monopolar, os eletrodos alternativos são agregados aos terminais de alimentação de polaridade oposta, dando origem a um certo número de unidades de reatores individuais de arranjo monopolar. Neste sistema, cada unidade funciona com a mesma tensão e a corrente total no reator (corrente da célula) é a soma das correntes de cada unidade. No arranjo bipolar, apenas os eletrodos

colocados nas extremidades estão ligados à fonte de alimentação. Cada eletrodo, excluindo os eletrodos no final, funciona como ânodo de um lado e cátodo do outro, de acordo com o representado na Figura 10, através dos sinais “+” e “-”, respectivamente. Cada par de eletrodos adjacentes atua como uma unidade única. A queda de tensão total do sistema é a soma da tensão individual de cada unidade. A configuração mais usual diz respeito à monopolar, na medida em que a potência necessária para sustentar uma configuração bipolar é mais elevada e tem uma maior resistência ôhmica. Apenas em casos de efluentes com condutividade elevada é que poderá compensar o uso de uma configuração bipolar (Golder *et al.*, 2007). Nestes casos a configuração bipolar poderá permitir uma maior área reacional que a configuração monopolar (elevada condutividade obriga a um afastamento maior entre eletrodos), com a inserção de eletrodos bipolares podendo estes ser ainda utilizados como eletrodos sacrificiais.



**Figura 10 – Configurações Monopolar e Bipolar de Eletrodos, num Reator de Eletrocoagulação**  
 Fonte: Adaptado de Kelsall *et al.* (2002)

Na literatura é também possível encontrar diferentes geometrias dos eletrodos, mas geralmente, são placas metálicas, apenas dispostas de maneira diferente, ou seja, vertical ou horizontalmente. Estas podem ainda ser lisas ou perfuradas. Segundo Merma (2008), quando os eletrodos são horizontais, o ânodo é instalado na base do reator, enquanto o cátodo é fixado, geralmente, entre 10 e 50 mm de distância do ânodo. As bolhas de hidrogénio percorrem toda a altura do reator, o que permite remover uma maior quantidade de poluente, tal como pode ser observado na Figura 11:

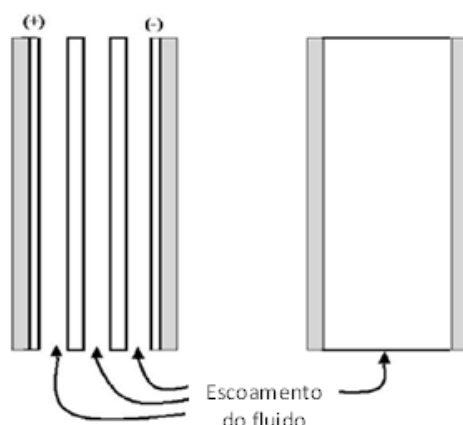


**Figura 11 – Diagrama Convencional de Eletroflotação com Eléttodos Horizontais**  
 Fonte: Merma (2008)

Como se verifica, os reatores de eletrocoagulação foram construídos numa série de configurações. Cada sistema apresenta vantagens e desvantagens, entre as quais, a variabilidade de capacidade de graus de tratamento, pelo que, em seguida, são apresentadas diferentes geometrias descritas por Mollah *et al.* (2004) (reator de placas verticais altas; reator de placas horizontais longas; reator de placas horizontais curtas; reator de placas perfuradas; reator de tubo sólido; reator tubo perfurado).

a) Reator de placas verticais altas

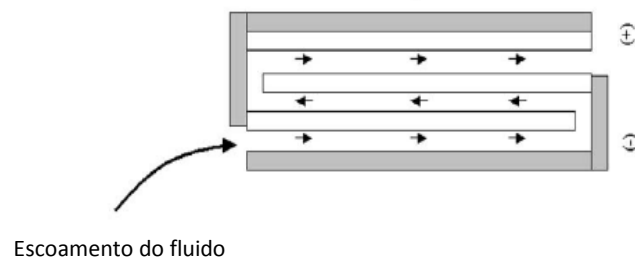
Este tipo de reator pode ser aberto ou fechado no topo. O primeiro permite o contacto elétrico acima do nível da solução, ao passo que no reator fechado o contacto será efetuado a um nível submerso. Estes, normalmente, conduzem a uma taxa de corrosão mais rápida, a menos que sejam revestidos com um material isolante, como por exemplo, PVD – Physical Vapour Deposition. Um inconveniente deste tipo de reator prende-se com a dificuldade de montagem. Esta configuração em paralelepípedo (tipo tanque), com placas verticais paralelas é a solução comercial mais abundante. Na Figura 12 é possível visualizar o reator com placas verticais altas a servirem de eléctrodos (Mollah *et al.*, 2004).



**Figura 12 – Diagrama Esquemático do Fluxo do Reator de EC, com Placas Verticais Altas como Eléttodos**  
 Fonte: Adaptado de Mollah *et al.* (2004)

#### b) Reator de placas horizontais longas

Estes reatores utilizam placas horizontais colocadas horizontalmente ou na borda. Estas encontram-se fixadas de modo a que se mantenha o espaçamento entre elas. Em caso de corrosão, o modo como estas placas se encontram montadas, não permite a sua remoção. Quando as placas são instaladas na horizontal, as bolhas de gás sobem no sentido do escoamento, criando uma resistência na parte inferior da placa superior, assim que a solução se começa a deslocar entre as placas e continua pelo eixo. O oxigénio produzido provoca uma rápida corrosão, que consequentemente poderá originar um curto-circuito entre as placas. Quando as placas são instaladas na extremidade, as três fases da solução (sólida, líquida e gasosa) podem separar-se, de tal modo que, apenas a parte central da placa é eficaz, enquanto a base é coberta com sólidos e o topo isolado por gás. A presença de sólidos na extremidade base de cada placa traz complicações à execução do processo de EC. Na Figura 13, é possível visualizar este tipo de geometria (Mollah *et al.*, 2004).

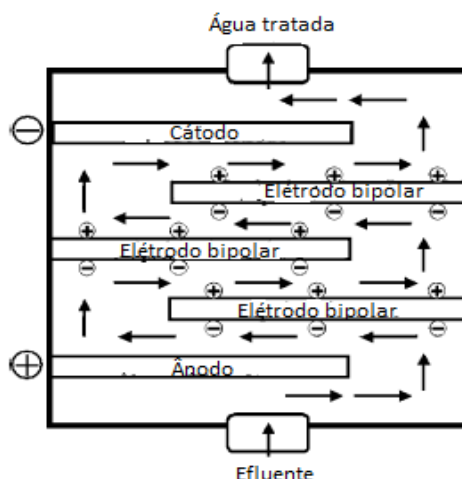


**Figura 13** – Diagrama Esquemático do Fluxo do Reator de EC, com Placas Horizontais Longas colocadas na borda

Fonte: Adaptado de Mollah *et al.* (2004)

#### c) Reator de placas horizontais curtas

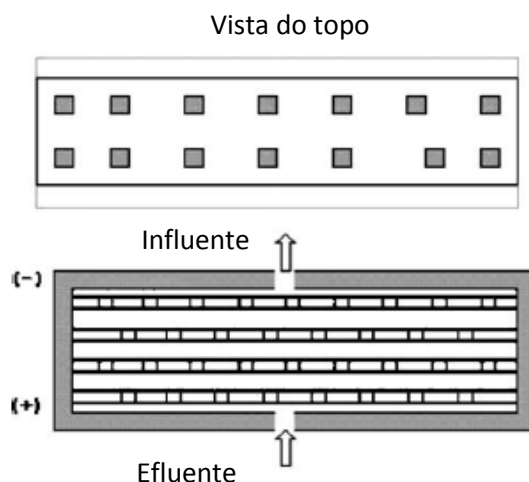
Estes reatores utilizam placas que são aproximadamente quadradas, paralelas horizontais e separadas por espaçadores, tal como é possível visualizar na Figura 14. O escoamento é em serpentina, de modo a que a solução passe entre todos os espaços existentes entre as placas. Esta configuração possibilita a alteração da polaridade ao longo do escoamento, fazendo com que o efluente passe quer pelo ânodo quer pelo cátodo, permitindo, desta forma, um tratamento completo numa única passagem (Mollah *et al.*, 2004).



**Figura 14** – Diagrama Esquemático do Fluxo do Reator de EC, com Placas Horizontais Curtas  
Fonte: Adaptado de Mollah *et al.* (2004)

d) Reator de placas perfuradas

Neste tipo de reator, o efluente passa através das placas em vez de passar entre elas. Esta configuração (Figura 15) permite que os sólidos sejam recolhidos rapidamente entre as placas (no espaço entre as perfurações adjacentes), fazendo com que ocorram pequenos curto-circuitos elétricos, que só podem ser eliminados com ácido ou através da desmontagem do equipamento. As aberturas são corroídas ao mesmo tempo que as placas, pelo que a velocidade de escoamento do fluido através das perfurações varia ao longo do tempo. Aqui não é possível assegurar um escoamento uniforme em todas as perfurações, sendo estes reatores eficazes para o processo que origina água potável. No entanto, mesmo quando usadas placas de material não consumível, existem dificuldades de operação (Mollah *et al.*, 2004).

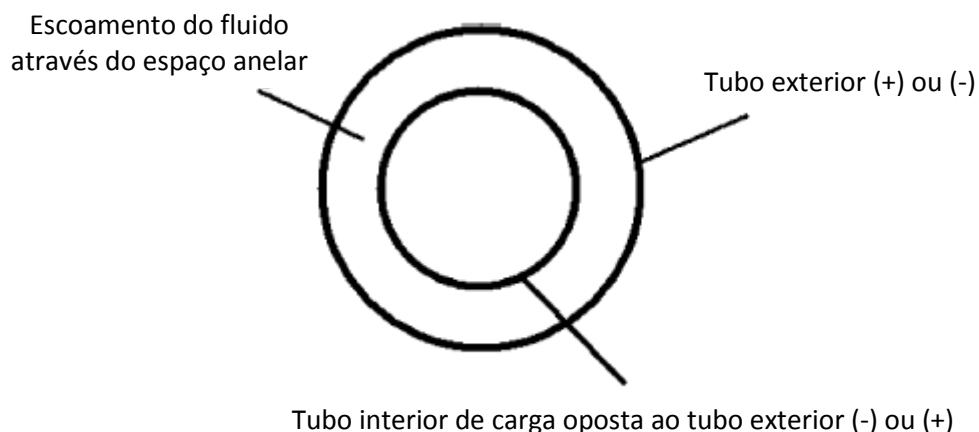


**Figura 15** – Diagrama Esquemático de um Reator de EC, com Placas Horizontais Perfuradas  
Fonte: Adaptado de Mollah *et al.* (2004)

e) Reator com tubo sólido e reator com tubo perfurado

Na Figura 16 encontra-se a configuração deste tipo de reator, que consiste em dois tubos concêntricos, tendo duas vertentes: tubo sólido ou perfurado. No reator com tubo sólido, geralmente existe ainda um terceiro tubo de material não condutor. O espaço anelar é minimizado, mantendo a tensão da reação baixa e a velocidade de fluido elevada. Não há possibilidade de variar a densidade de corrente pelo que um tubo tem de ser sempre o ânodo e o outro, o cátodo. Uma vez que os tubos têm diferentes áreas superficiais, a inversão de corrente requer tempos de troca diferentes, que variam com a quantidade da placa erodida. A densidade de corrente em cada superfície reativa também varia dependendo do sentido da corrente. Uma das desvantagens deste tipo de reatores é que é difícil selar fugas, para além de estarem também sujeitos à diminuição da massa das placas. Em EC, a maior erosão ocorre perto do local de entrada do efluente, onde o pH está no seu valor mais baixo (Mollah *et al.*, 2004).

Na vertente de tubos perfurados, o funcionamento é basicamente o mesmo, tendo os mesmos problemas que o descrito anteriormente, mas num tempo de vida útil mais curto.



**Figura 16 – Diagrama Esquemático de um Reator de EC, com Dois Tubos Concêntricos como Eléttodos Sacrificiais**

Fonte: Adaptado de Mollah *et al.* (2004)

vi. Agitação

Para Holt (2002), citado por Theodoro (2010), a mistura influencia fortemente o desempenho e a eficácia dos reatores de eletrocoagulação, na medida em que o transporte de massa pode ser mais eficiente através do aumento da turbulência ou mistura. A mistura do fluido pode ser aumentada através do aumento do caudal dentro do reator de eletrocoagulação. O aumento no nível de turbulência ajuda a reduzir a passivação das placas dos eléttodos, segundo

Mollah (2004), citado por Theodoro (2010). Os reatores em descontínuo são geralmente bem misturados, sendo a mistura do fluido fortemente dependente da agitação. Por sua vez, a agitação, resultante de uma fonte mecânica (vulgarmente um agitador) aumenta a homogeneidade dentro do reator. Na eletrocoagulação, as bolhas de gás produzidas *in situ* (oxigênio e hidrogênio) promovem a agitação. Porém, de acordo com o mesmo autor, estas bolhas são esferas com propriedade isolantes, e se estas se acumularem na superfície do eletrodo, haverá um aumento da resistência elétrica da célula, bem como uma redução da área reacional e, como resultado, mais energia elétrica terá que ser utilizada para alcançar uma melhor eficiência de remoção (Mollah (2004), citado por Theodoro (2010)). Logo, para minimizar ou eliminar a quantidade de bolhas nos eletrodos (responsáveis por perda de área superficial de reação) o escoamento dentro do reator deverá ser suficiente (Theodoro, 2010).

#### vii. Scale-up

O scale-up consiste em definir as relações entre os equipamentos laboratoriais e os de grande escala. Como tal, revela-se um importante parâmetro, pois para o caso de eletrocoagulação, a razão entre a área da superfície e o volume ( $S/V$ ) foi considerada como um parâmetro de scale-up bastante significativo. Também a área do eletrodo influencia a densidade de corrente, a posição e a taxa de produção de catiões, bem como a produção e o percurso das bolhas de gás formadas durante o processo. Alguns investigadores citados por Holt *et al.* (2006), sugerem valores entre 18,8 e 30,8  $m^2/m^3$  para a  $S/V$  e afirmam que, à medida que  $S/V$  aumenta, a densidade de corrente ótima diminui.

### **Aspetos químicos**

Os parâmetros químicos dizem respeito ao material e ao consumo dos eletrodos, ao fenómeno da passivação, bem como às próprias características do efluente (pH, condutividade e temperatura).

#### 1. Material dos eletrodos

O material dos eletrodos é bastante importante no desempenho do processo de EC, pois os coagulantes formados *insitu* também variam consoante o material escolhido (ferro ou alumínio). No caso de eletrodos de inox (ou outros materiais revestidos, p.e. eletrodos revestidos a diamante - “Diamond coated”), o processo denomina-se eletrooxidação, na medida em que não se forma nenhum tipo de coagulante *insitu*. A escolha do material dos eletrodos também

depende das características do próprio efluente, nomeadamente, dos poluentes e da sua concentração inicial, entre outros (Holt *et al.*, 2006). Segundo os mesmos investigadores, também o tamanho do catião introduzido exerce influência na eficiência de remoção dos poluentes, sendo o ferro geralmente mais eficiente que o alumínio.

## 2. Consumo dos elétrodos

No que diz respeito a este parâmetro, apenas é importante reter que, quanto maior for a quantidade de corrente elétrica que passa no sistema, maior será o desgaste dos elétrodo

s (alumínio e ferro). No caso de elétrodos de inox, o consumo depende da qualidade do material. Segundo Cerqueira (2006), a fórmula que determina o consumo de elétrodos ( $m_{el}$ ) é a seguinte:

$$m_{el} = \frac{i \times t \times M}{F \times n} \quad (18)$$

em que:  $i$  – corrente (A);  $t$  – tempo de aplicação da corrente (s);  $M$  – massa molar do elemento predominante do elétrodo (g/mol);  $n$  – número de eletrões envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo;  $F$  – constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4$  C/mol)

## 3. Passivação

Um dos maiores problemas operacionais da eletrocoagulação é a passivação do elétrodo. Esta é uma preocupação que tem vindo a ser estudada na literatura, uma vez que compromete a longevidade do processo (Holt *et al.*, 2006). A passivação consiste numa película de óxido impermeável que se pode formar sobre o cátodo, interferindo, deste modo, no desempenho da célula de EC (Mollah *et al.*, 2004). A formação desta camada inibidora, geralmente um óxido, sobre a superfície do elétrodo, impede a dissolução do metal e a transferência de eletrões, limitando a adição de coagulante à solução (Holt, 2002). Algumas investigações, resumidas por Holt *et al.* (2006), identificaram que, durante o processo de eletrocoagulação com elétrodo

s de ferro, se formavam depósitos de carbonato de cálcio e hidróxido de magnésio no cátodo e que, no ânodo, se formava uma camada de óxido. Com o tempo, a camada de passivação normalmente aumenta, reduzindo a eficácia do processo de eletrocoagulação (Holt, 2002). No entanto, existem algumas metodologias que podem prevenir e/ou controlar o fenómeno da passivação, tais como (Holt *et al.*, 2006):

- Executar a limpeza hidromecânica ou mecânica dos elétrodos;
- Executar a limpeza com recurso a químicos (geralmente compostos ácidos);
- Alterar a polaridade do elétrodo;
- Introduzir agentes inibidores.



De acordo com os mesmos investigadores, o método mais eficiente e fiável para a manutenção dos elétrodos prende-se com a limpeza mecânica dos mesmos. No entanto, esta revela-se uma dificuldade à escala industrial (Holt *et al.*, 2006).

#### 4. Características do efluente

As características do efluente constituem um dos mais importantes parâmetros, na medida em que influenciam o tipo de tratamento. Para efluentes em que a EC é um possível tratamento a aplicar, as características que mais influenciam esta tecnologia são o pH, a condutividade e a temperatura, além da constituição do efluente.

##### a) pH da solução

O pH da solução indica a acidez ou a basicidade de uma solução, através da constituição em iões  $H^+$  e  $OH^-$  (Ramalho, 2008). O pH influencia o estado de outras espécies em solução e a solubilidade dos produtos formados. Assim, o pH da solução influencia a eficiência e a eficácia global da EC (Holt *et al.*, 2006). Para ensaios eletroquímicos, é conveniente que o pH esteja próximo do valor neutro ( $pH=7$ ), pois, deste modo, são obtidas maiores velocidades de reação. Esta diminui em pH ácido que, por sua vez, aumenta a corrosão dos elétrodos, o que não é recomendável do ponto de vista económico. Em pH alcalino, a velocidade de reação também diminui (Ramalho, 2008). Desta forma, parece existir um pH ideal para cada poluente, com valores ótimos de pH a variar entre 6,5 a 7,5 (Holt *et al.*, 2006). É necessário referir ainda que, de acordo com Cerqueira (2006), a eletrofloculação apresenta a vantagem de que, para efluentes ácidos, este processo tende a subir o valor do pH em consequência da redução do hidrogénio no cátodo, tal como já foi possível verificar. Outras reações que participam neste equilíbrio são: a hidrólise do alumínio e/ou ferro, a formação de oxigénio no ânodo e a formação de outros hidróxidos insolúveis (Cerqueira, 2006).

##### b) Condutividade

A condutividade diz respeito à capacidade que o efluente tem de conduzir a corrente elétrica e deverá ser diretamente proporcional à quantidade de iões condutores presentes no mesmo. A condutividade varia com a salinidade. Quanto maior for a quantidade de iões condutores no efluente, maior será a sua condutividade, ou seja, maior será a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente. Porém, condutividades

demasiado altas, podem originar curto circuitos, na medida em que a resistência do meio condutor diminui (Cerqueira, 2006).

O valor de condutividade tem um papel fundamental no design e operação da EC, visto que pode condicionar a distância mínima e máxima entre elétrodos, bem como a corrente elétrica a aplicar, de forma a otimizar o seu rendimento, a nível de eficiências e custo de operação.

#### c) Temperatura

A temperatura é também um fator a ter em consideração visto que tem efeito sobre as reações químicas, acelerando-as ou desacelerando-as, sobre a solubilidade dos gases (o que influencia a interação dos poluentes com o sistema aquático), etc. (Cerqueira, 2006). Segundo Ramalho (2008) a temperatura tem influência direta na eficiência do processo eletrolítico, na medida que a eficiência aumenta com o aumento da temperatura. Nestas condições, as microbolhas dos gases formadas ascendem mais rapidamente para a superfície, que, por sua vez, reduz a passivação dos elétrodos, ou seja, aumenta a eficiência do processo (Ramalho, 2008). No entanto, em sistemas de tratamento de efluentes, geralmente são instalados tanques de equalização para que as características dos efluentes sejam mantidas sem elevadas oscilações, inclusive a temperatura (à temperatura ambiente), pelo que, do ponto de vista prático, no panorama nacional, a temperatura é um fator de reduzida importância/influência no sistema de tratamento.

### 2.2.5 – Vantagens do processo de EC

Segundo Castrillón and Agudelo (2007), Curinha (2008) e Ruiz (2011), as principais vantagens do processo de eletrocoagulação são as seguintes:

- Operação fácil e equipamentos simples;
- Custo de operação reduzido;
- Processo automatizado e de baixo custo de manutenção;
- Não requer o uso de produtos químicos;
- Tratamento múltiplo de contaminantes;
- Versatilidade;
- Ocupação mínima de espaços;
- Produção de lamas mais densas e em menor quantidade;
- Potencial produção de águas potáveis, incolores e inodoras;
- Eliminação de cor e odor;

- Possibilidade de transferência e fácil ampliação dos sistemas, uma vez que se tratam de unidades compactas;
- Possibilidade de regulação automática da distância entre o ânodo e o cátodo, o que proporciona a possibilidade de tratar diferentes caudais ou obter determinados rendimentos;
- Regulação automática da intensidade e da tensão em função da condutividade, o que assegura a obtenção de um rendimento constante;
- A energia usada no processo pode resultar de energias renováveis;
- Remoção de partículas coloidais.

#### 2.2.6 – Desvantagens do processo de EC

As principais desvantagens do processo de eletrocoagulação são as seguintes (Castrillón and Agudelo, 2007; Mollah *et al.*, 2004; Ruiz, 2011):

- Necessidade de repor os elétrodos sacrificiais (no caso do ferro e alumínio devido ao desgaste);
- Requer um valor de condutividade mínimo (o que poderá ser compensado com solução salina);
- Lamas podem possuir quantidades consideráveis de ferro ou alumínio;
- Custos energéticos;
- Atualmente, aplica-se preferencialmente a baixos caudais;
- Pode ocorrer perda de eficiência devido a fenómenos de passivação.

#### 2.2.7 – Aplicações da EC

Através da literatura é possível verificar que a eletrocoagulação é uma tecnologia que se encontra em desenvolvimento, tendo sido já aplicada no tratamento de águas residuais diversificadas. Existe um vasto conjunto de efluentes aos quais a eletrocoagulação constitui uma alternativa de tratamento, nomeadamente, efluentes industriais com compostos persistentes ou recalcitrantes. Tal como já foi referido anteriormente, as águas residuais industriais resultantes da indústria têxtil, alimentar, metalúrgica, bem como dos sectores de detergentes, cosméticos, farmacêuticos, entre outros, são as que têm vindo a ser tratadas quer por EC, como por eletrooxidação, dado esta tipologia de águas residuais industriais apresentar na sua constituição alguns compostos que são difíceis, ou impossíveis, de remover por qualquer outra via, sendo a via eletroquímica a mais adequada ao seu tratamento.

Curinha (2008) afirma que estes processos promovem a oxidação e a precipitação de metais pesados, o tratamento e a eliminação de gorduras, bem como, a eliminação de altas cargas orgânicas e sólidas. Permitem também o tratamento de efluentes com sangue, conduzem à destruição e à eliminação de moléculas orgânicas e à redução da CQO e da CBO<sub>5</sub>. A redução de carga orgânica e a eliminação de cor, fibras e o tratamento de águas com compostos orgânicos tóxicos (entre muitos outros compostos poluentes, dependendo da atividade industrial que lhe dá origem) são também alcançados por estes processos eletroquímicos.

A eletrocoagulação/eletrooxidação pode ser aplicada também como: uma melhoria de processos biológicos com carga orgânica muito elevada, evitando a ampliação dos reatores biológicos existentes e utilizando um espaço mínimo; a eliminação de tóxicos e rutura eletroquímica de compostos orgânicos complexos, melhorando significativamente os rendimentos e reduzindo os tempos de tratamento no reator biológico; pré-tratamento, a montante de tecnologias como a osmose inversa e a foto-catálise (Curinha, 2008).

## **2.3 – Avaliação Experimental da Influência Paramétrica e da Configuração em Processos EO/EC**

### **2.3.1 – Objetivos**

O reator de eletrocoagulação mais conhecido na literatura é um reator de forma retangular com placas metálicas retangulares de ferro ou alumínio, podendo também ser usado inox. No entanto, a maioria dos estudos abrange placas de ferro. Com a intenção de inovar os produtos existentes no mercado, um dos principais objetivos do presente estudo diz respeito ao desenho de uma nova configuração geométrica para reatores e elétrodos do processo de eletrocoagulação. Para tal foi necessário estudar o modo como outros reatores foram concebidos e avaliar o modo como é que determinados parâmetros exerciam influência sobre o dimensionamento e funcionamento do processo de eletrocoagulação. Com este estudo, poderá também determinar-se a sua eficiência podendo comparar-se com a eficiência de configurações anteriores. Para além destas questões, também a parte estética pode influenciar a colocação do equipamento em determinado local. Este estudo é, sem dúvida, fundamental para a obtenção de relações e para a análise de parâmetros que permitam avaliar a influência dos diferentes fatores de projeto e possibilitem um correto dimensionamento e scale-up.

### **2.3.2 – Materiais e Métodos**

Em primeiro lugar, foi executada uma leitura cuidada de variados artigos científicos com o intuito de compreender quais os parâmetros que exerciam maior influência sobre o processo eletroquímico.

Numa segunda fase, uma das ferramentas fundamentais para desenvolver a nova configuração dos elétrodos para o processo de eletrocoagulação foi o Microsoft Office Excel. A partir deste, foram elaboradas diversas fórmulas de cálculo, que contemplam a panóplia de parâmetros, anteriormente investigados. Tal permitiu compreender quais os efeitos, que a alteração destes parâmetros provocava na configuração dos elétrodos.

Com base nos resultados obtidos, procedeu-se à construção do modelo piloto da nova configuração, sendo este constituído por:

- 1 retificador de corrente e cabos
- 1 tubo exterior em PVC
- 4 tubos em inox de diferentes diâmetros (com revestimento em PP para evitar fugas)

- 2 flanges moldadas em CNC<sup>7</sup> específicas para o projeto
- 1 bomba

Quer nesta nova configuração, quer nas configurações de outros reatores já existentes em laboratório, executaram-se variados testes com diferentes efluentes, sendo que o processo eletroquímico é efetuado segundo o procedimento:

1. Colocar a amostra no reator até as placas estarem totalmente cobertos pelo efluente. No caso da nova configuração, como é um sistema em contínuo, a bomba executa captação do efluente a tratar para dentro do reator.
2. Ligar as pinças do retificador de corrente às placas/eléttodos. Ligar o retificador.
3. Definir a corrente e a tensão. Registrar os valores.
4. Aguardar o período de tempo definido para que a reação ocorra.
5. Ao fim desse tempo retirar o valor de corrente e tensão.
6. Observar o estado do efluente.
7. Adicionar floculante. Registrar o volume gasto. Registrar o resultado visualizado.
8. Repetir o procedimento a partir da 4ª etapa (inclusive), tantas vezes quantas necessárias de modo a cumprir com o tempo total definido para a reação.

### 2.3.3 – Plano Experimental

Tendo em conta a literatura estudada, os parâmetros dimensionais que podem exercer influência sobre o processo de EC são:

- Velocidades de escoamento;
- Tempos de contacto;
- Área de contacto com os eléctrodos (S);
- Volume do reator vs. capacidade volumétrica de tratamento (V);
- Forma (área, volume e espessura), número dos eléctrodos necessários e disposição (distância entre eles);
- Mudanças de polaridade;
- Fenómenos de passivação;
- Material do eléctrodo;
- Tensão e corrente eléctrica;
- Intensidade de corrente;

---

<sup>7</sup> CNC – Controlo Numérico Computadorizado

- Necessidade de agitação.

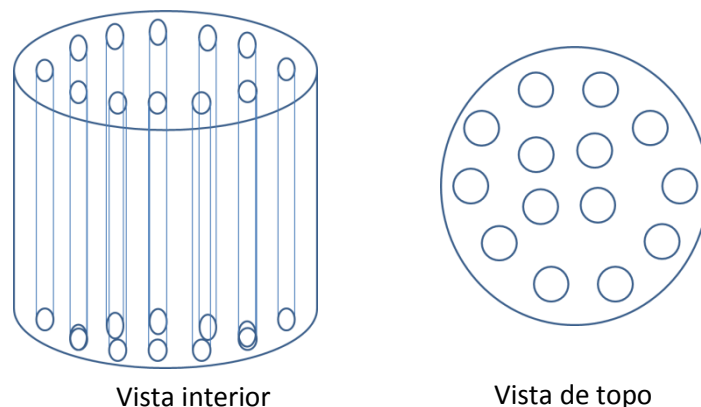
Contudo, para a primeira fase de projeto, optou-se por se dar maior ênfase a determinados parâmetros, por serem os mais representativos na variação de resultados obtidos através da simulação matemática para determinação da nova configuração geométrica dos elétrodo. Estes são a área, volume e espessura dos elétrodo, a distância entre eles, a relação S/V (área de elétrodo por volume), o número de elétrodo necessários, o tempo de contacto (min), a corrente elétrica (Ah), a tensão (volts) e a intensidade de corrente ( $A/m^2$ ).

Na segunda fase, após a construção da unidade laboratorial projetada, procedeu-se à execução de variados testes, com diferentes efluentes, para determinar a eficiência do processo de tratamento, nesta nova configuração. Os testes executados resultaram da aplicação de diferentes conjuntos paramétricos, nomeadamente da variação do tempo de reação (até 14 min), da corrente aplicada (entre 5 e 25 Ah) e do caudal (30L/h ou 10L/h).

#### 2.3.4 – Resultados e discussão referentes à nova unidade laboratorial

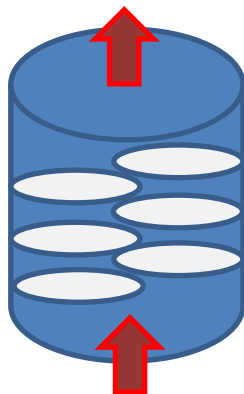
Após a pesquisa efetuada é de notar que os parâmetros em estudo demonstram elevada complexidade, nomeadamente ao nível do design e scale-up, em geral, o dimensionamento. Através da ferramenta Excel foi executada uma modelação paramétrica para se compreender quais os aspetos que apresentariam melhores resultados técnicos, particularmente a intensidade de corrente e a relação área-volume.

Assim, a primeira hipotética configuração surge como uma série de cilindros em inox (Figura 17), colocados num reator também cilíndrico. No entanto, esta opção rapidamente se verificou inviável devido à grande diferença de distância entre os variados cátodos e ânodos, bem como à possibilidade de curto-circuito devido ao contacto entre elétrodo.



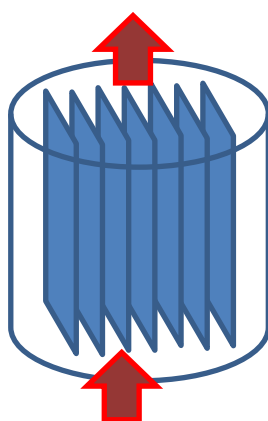
**Figura 17 – Primeira Configuração**

A segunda configuração é um reator cilíndrico, com placas circulares, ficando estas colocadas perpendicularmente ao escoamento, tal como exemplifica a Figura 18. Os resultados obtidos são satisfatórios ao nível de S/V e intensidade de corrente correspondente, no entanto, também esta configuração se demonstrou inviável, por dificuldade de construção e possibilidade de problemas de acumulação de detritos nas placas.



**Figura 18 – Segunda Configuração**

Uma terceira possível configuração é a colocação de placas retangulares dentro de um reator cilíndrico. Neste tipo de configuração as placas encontram-se paralelas ao escoamento, tal como se visualiza na Figura 19. Os resultados obtidos nos parâmetros de análise na ferramenta de cálculo atingem valores satisfatórios. No entanto, não se procedeu à construção desta unidade porque, à medida que se foi avançando no estudo paramétrico surgiram outras configurações com características inovadoras e potencialmente mais económicas ao nível dos custos de produção.

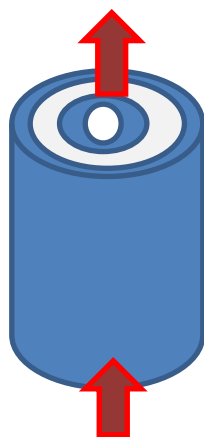


**Figura 19 – Terceira Configuração**

Para além desta configuração, a que se demonstrou mais eficaz, na teoria, diz respeito a um reator cilíndrico, com elétrodos também eles cilíndricos, mas colocados com tamanhos de

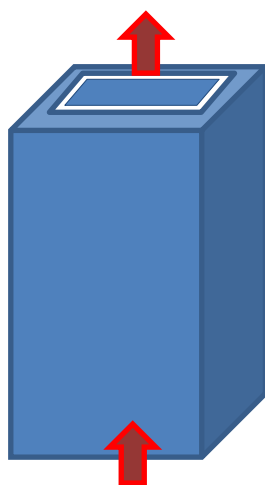


diâmetros intervalados, sendo esta configuração bastante semelhante à descrita no subcapítulo 2.2.4. Contudo esta é bastante otimizada a nível de parâmetros de design, pois contém mais do que 2 elétrodos, tendo-se avançado para a construção de um protótipo à escala laboratorial. Na Figura 20 é possível observar a organização desta configuração, em que o escoamento se efetua paralelamente aos elétrodos.



**Figura 20** – Quarta Configuração

A 5ª opção de configuração considera um reator em forma de paralelepípedo, contendo no seu interior elétrodos com a mesma forma, estando dispostos do mesmo modo que na configuração anterior. Os resultados obtidos foram satisfatórios, no entanto, surgiu a questão do espaçamento, entre o cátodo e o ânodo, não ser o mesmo ao longo da largura do eletrodo, nomeadamente, nos cantos do tubo quadrado, porque a distância é diferente da distância ao longo da lateral do tubo. Na Figura 21 é possível visualizar este reator, em que o escoamento também seria paralelo à colocação dos elétrodos.

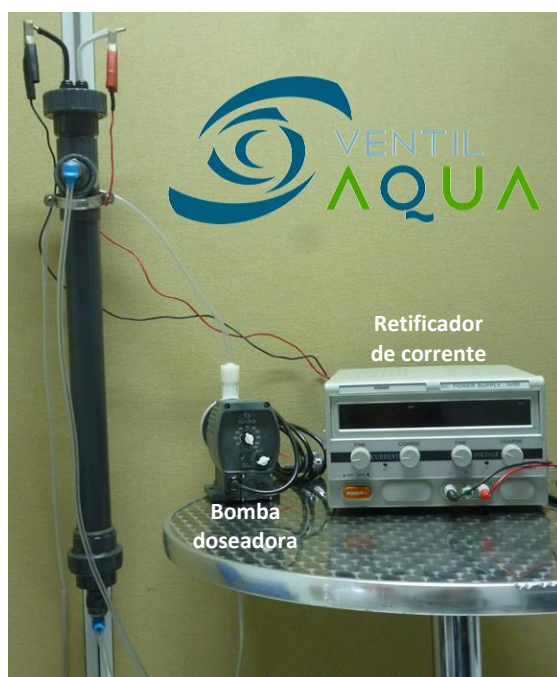


**Figura 21** – Quinta Configuração

### 2.3.5 – Conclusão do Estudo Teórico de Configuração

Através de uma pequena ferramenta Excel criada para o efeito, foi possível efetuar uma comparação simples entre os diversos aspetos de construção, de modo a facilitar a análise à multiplicidade de parâmetros que o processo de eletrocoagulação envolve. Os parâmetros de design e scale-up foram estudados e numa primeira fase de estudo deste projeto, foram esboçadas várias alternativas às atuais configurações geométricas dos elétrodos existentes. Das propostas consideradas, apenas uma se revelou exequível face à natureza do projeto (espaço temporal e recursos disponíveis) tendo sido entendido, num ponto inicial, como a mais promissora, quer a nível técnico quer a nível de construção. A configuração escolhida foi a quarta configuração (Figura 20), que consiste num reator tubular com elétrodos cilíndricos em inox, tal como é possível visualizar na Figura 22, que representa a unidade piloto após instalação.

Consegue também observar-se os restantes equipamentos necessários ao processo de EC, tais como, uma bomba doseadora e um retificador de corrente.



**Figura 22 – Unidade piloto: Reator Tubular de Inox**

As características deste reator são especificadas na Tabela 2, tendo sido realizados ensaios para densidades de corrente de  $18\text{A/m}^2$ ,  $36\text{A/m}^2$  e  $72\text{A/m}^2$ .

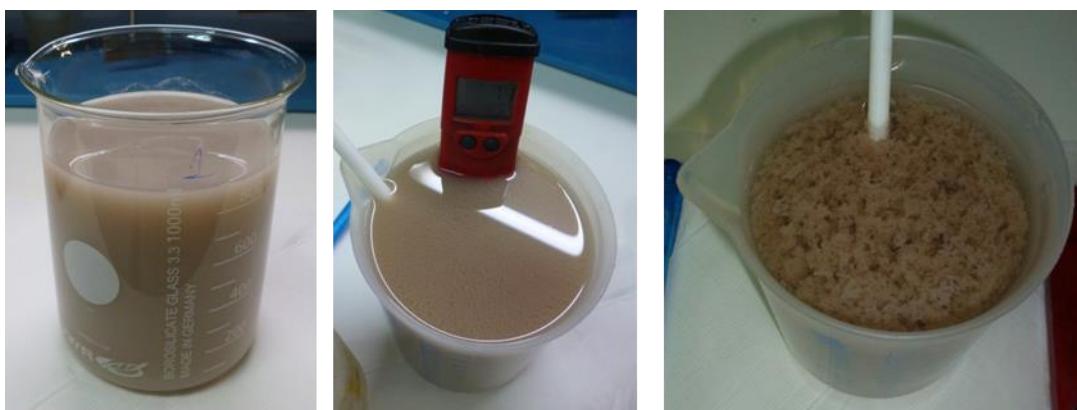
**Tabela 2 – Características da Unidade Piloto Laboratorial**

Volume (mL)	Altura (m)	S/V ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )	Densidade de corrente máxima ( $\text{A/m}^2$ )
500	0,5	550	72

## 2.4 – Avaliação da Viabilidade Técnica da Aplicação da EO/EC

Quando um efluente chega às instalações da VentilAQUA S.A. com a indicação de que o tratamento físico-químico aplicado não se encontra a operar com a eficiência desejada (ou alteração das características do efluente, quantidade a tratar, etc.) é necessário mudar/aperfeiçoar o tratamento. Tal como já foi explicado anteriormente, em primeiro lugar, o efluente (água bruta resultante do processo de fabrico - Figura 23 – a)) é sujeito a uma caracterização inicial de diversos parâmetros, tais como o pH, a condutividade e a CQO total. A mesma caracterização é efetuada aquando da chegada de efluentes provenientes de novas unidades industriais sem sistema de tratamento de efluentes ou incapacidade de tratamento, para posterior execução de projeto.

Após esta etapa, e dependendo do tipo de efluente ou indústria de proveniência, é realizado um tratamento físico-químico, com a adição de coagulante e floculante (exceto nos casos onde a via tratamento biológico se recomenda), para se determinar se é apenas necessário fazer um acerto das quantidades a aplicar ou se é necessária a aplicação de um tratamento mais eficaz. O efluente usado neste estudo é resultante de uma indústria de cosméticos e foi sujeito à adição de coagulante, seguido de um acerto de pH (neutralização necessária na medida em que o floculante usado atua melhor a pH neutro) (Figura 23 – b)) e floculante (Figura 23 – c)).



**Figura 23 – Tratamento físico-químico (respetivamente, da esquerda para a direita): a) efluente bruto, b) efluente com adição de coagulante e acerto de pH, c) efluente com adição de floculante.**

A quantidade de lamas resultante do tratamento F/Q foi de cerca de 45% (esta sedimentou), como se consegue observar na Figura 24 – a). Depois de executada uma filtração, (Figura 24 – b)), o efluente denomina-se sobrenadante (Figura 24 – c)).

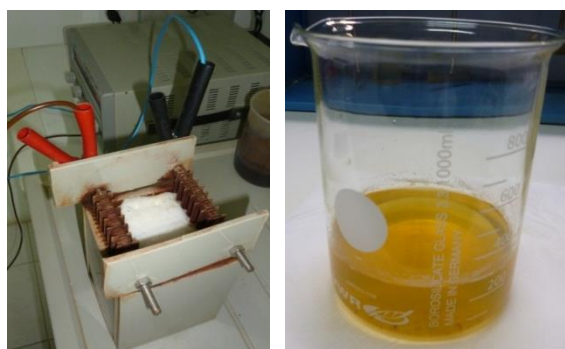


**Figura 24 – Processo de Tratamento (respetivamente, da esquerda para a direita): a) Sedimentação da Lama, b) Filtração, c) Sobrenadante.**

No entanto, nem sempre se obtêm resultados satisfatórios apenas com tratamento F/Q (a CQO total atingida não é suficiente para cumprir com os VLE de descarga) pelo que paralelamente ao processo de desenvolvimento da configuração dos eléctrodos foram também executados alguns testes nas células eletroquímicas existentes na VentilAQUA S.A. (uma com placas de inox e outra com placas de ferro). Os materiais necessários à execução do tratamento eletroquímico são as células de eletrocoagulação existentes, um retificador de corrente (para fornecer corrente eléctrica), 2 cabos (para fazer a ligação entre o retificador de corrente e a célula) e um cronómetro para controlar o tempo de reacção.

Podendo a EC ser uma solução para o caso em estudo (efluente resultante da indústria de cosméticos), usou-se o sobrenadante resultante do tratamento F/Q para se realizar os testes de EC. Foram estudadas várias combinações de tratamento entre as placas de inox e ferro, sendo que a sequência que apresentou melhores resultados foi: tratamento F/Q, seguido de EO em placas de inox, seguida de EC em placas de ferro. As placas de inox vão provocar a hidrólise (ou seja, quebra de ligações entre as moléculas), e a coagulação é feita através da libertação de coagulantes que se formam durante o processo de EC com placas de ferro.

Para tal, primeiro colocou-se no reator com placas de inox, 400mL do sobrenadante do F/Q, durante 7,5 min, sendo a polaridade invertida a meio deste intervalo de tempo. A corrente definida foi igual a 20 Amperes e a tensão foi de 6,2 Volts. O pH da amostra antes da EC era de aproximadamente 6,9 e a condutividade igual a 3280  $\mu\text{S}$ . Na Figura 25 é possível visualizar a formação de espuma no reator e o efluente tratado à saída da célula eletroquímica, respetivamente.



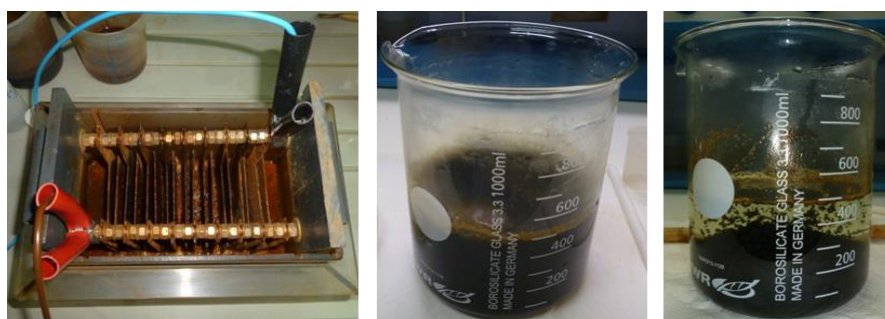
**Figura 25** – Processo de Eletrooxidação: Reator em funcionamento, com formação de espuma (à esquerda) e Efluente Tratado (à direita).

Na Tabela 3 encontram-se os resultados obtidos, para a primeira eletrooxidação:

**Tabela 3** – Resultados obtidos por Eletrooxidação no Reator de Placas de Inox

Eletrooxidação									
Dados da amostra				t (min)	pH	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Corrente		Observações
Nome	Placas	V (mL)	Extras				Amperes	Volts	
Tratada resultante da EO	Inox	400	--	0	6,9	3280	20	6,2	----
				7,5	5,9	2895	--	--	Formação de muita espuma; água amarela.

Em seguida, colocou-se o sobrenadante da eletrooxidação (EO), na célula que contém as placas de ferro. As placas não se encontravam totalmente submersas, sendo no entanto evidente a formação de alguma espuma no decorrer do processo. Na Figura 26 – a) é visível o reator aquando da execução do teste. O resultado obtido pode ser observado na Figura 26 – b). Ao efluente tratado, foi adicionado floculante, obtendo-se a sedimentação da lama formada (Figura 26 – c)). Neste a lama poderá ser de elevada densidade, fazendo com que as bolhas formadas não consigam provocar a ascensão da lama à superfície do líquido.



**Figura 26** – Processo de Eletrocoagulação (respetivamente, da esquerda para a direita): a) Reator de Placas de Ferro em funcionamento, b) Efluente tratado, c) Sedimentação da lama tratada

Os resultados obtidos após a EC em placas de ferro encontram-se na Tabela 4:

**Tabela 4 – Resultados obtidos por Eletrocoagulação no Reator de Placas de Ferro**

Eletrocoagulação									
Dados da amostra				t (min)	pH	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Corrente		Observações
Nome	Placas	V (mL)	Extras				Amperes	Volts	
Tratada EC	Ferro	500	--	0	7,6	1666	20	25,7	----
				7,5	--	1130	20	25,6	25% de lama precipitada; água clarificada com tonalidade amarela (não há precipitação do Fe)

A cor que a água tratada apresenta pode dever-se ao facto de ter estado tempo a mais no reator, o que indica que houve excesso de libertação de ferro das placas. No entanto, a carga orgânica foi removida através da lama formada, pois o efluente tratado apresenta uma tonalidade mais transparente e valores de CQO satisfatórios.

Na Figura 27 consegue visualizar-se os resultados obtidos (água bruta, sobrenadante do F/Q, tratada EO - inox, tratada EC - ferro, respetivamente da esquerda para a direita). É de notar que a água obtida no final ganhou uma cor amarela (o ferro libertado pelas placas confere tonalidade à água tratada, tendo que ser removido posteriormente), no entanto, é mais transparente do que o efluente bruto, bem como do pré tratado.

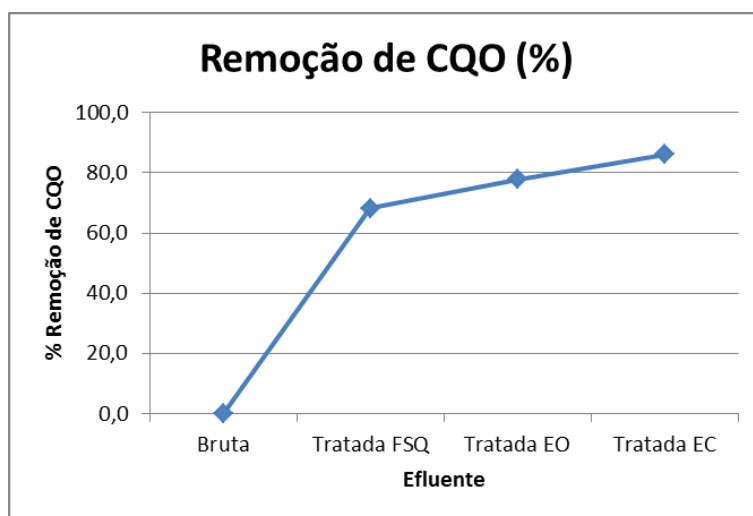


**Figura 27 – Resumo dos resultados visuais obtidos (respetivamente da esquerda para a direita): água bruta, sobrenadante do F/Q, tratada EO – inox, tratada EC – ferro.**

Tendo em conta os valores de CQO total obtidos, foi calculada a eficiência global de tratamento:

$$\text{Eficiência global (\%)} = \frac{CQO_{\text{Bruta}} - CQO_{\text{Tratada EC}}}{CQO_{\text{Bruta}}} \times 100 = 86,1\%$$

No Gráfico 1 é possível visualizar a evolução da percentagem de remoção de CQO ao longo do processo de tratamento.



**Gráfico 1 – Percentagem de Remoção de CQO durante o Processo de Tratamento**

Através do gráfico anterior consegue observar-se que a maior percentagem de remoção de matéria poluente ocorreu no processo físico-químico. Com a aplicação deste tipo de tratamento, retira-se uma grande quantidade de sólidos pelo que há uma grande remoção de matéria orgânica (CQO).

Em resumo, o processo de tratamento apresenta uma boa eficiência de remoção de matéria orgânica, verificando-se a viabilidade do processo para o efluente em estudo. Verifica-se ainda a perda de quantidade de efluente devido à formação de espuma e lama. A tonalidade do efluente final pode também ser removida, por precipitação do ferro, visto que a cor formada resulta da dissolução do ferro das placas na água.





### 3. Resultados Experimentais da Operação do Reator Piloto

A parte experimental consistiu na variação de alguns parâmetros de modo a determinar a eficiência do sistema. Após caracterização do efluente a tratar (indústria de cosméticos, processamento de bacalhau e sintético) em termos de pH, condutividade, CQO, etc., os ensaios foram realizados, fazendo-se variar a corrente aplicada (Ah) e o tempo de contacto. Outro aspeto importante a reter é a regular inversão da polaridade, de modo a prevenir que o desgaste nos eléctrodos seja sempre efetuada nos mesmos.

#### 3.1 – Efluente 1 (Indústria Cosmética)

##### 3.1.1 – Resultados experimentais do efluente 1

###### i) Teste 1

Em primeiro lugar, foi testado um efluente resultante da indústria dos cosméticos. Este foi sujeito a um tratamento físico-químico, que consistiu numa coagulação-floculação seguida de uma sedimentação. Em seguida, usou-se o sobrenadante resultante do tratamento físico-químico e efetuou-se uma eletrooxidação na unidade piloto construída. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5, bem como as respetivas eficiências globais do processo, em termos de CQO.

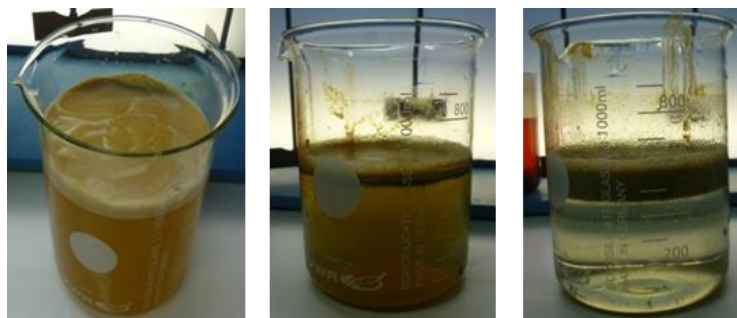
**Tabela 5 – Resultados obtidos para o Efluente 1, no teste 1, por Eletrooxidação no Reator Tubular de Inox**

Ensaio	Tempo de ensaio (min)	Corrente (Ah)	Caudal (L/h)	Eficiência global (%)
1	2,5	10	30	83,92
2	5,0	10	30	84,18
3	7,5	10	30	83,66

$$Eficiência (\%) = \frac{CQO\ total_{Bruta} - CQO\ total_{Final}}{CQO\ total_{Bruta}} \times 100$$

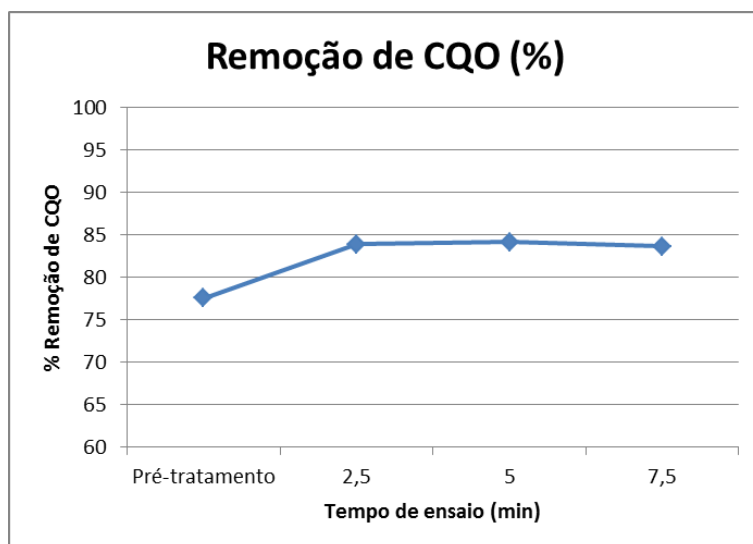
Ao fim de 2,5 min de tempo de ensaio foi possível observar (Figura 28 – a)) uma água com tonalidade amarela, pouca lama formada sem flotação, mas com alguma formação de espuma. Após 5 min do início do ensaio observou-se a água com a mesma tonalidade amarela, no entanto já houve formação de 5% de lama flotada com tonalidade esverdeada, havendo na mesma a formação de espuma (Figura 28 – b)). Após os 7,5 min a água já se encontra clarificada, com flotação de lama verde (aproximadamente 30%) e um pouco de cheiro a hipoclorito (Figura 28 – c)). Este odor poderá ter resultado do facto de, caso o efluente contivesse cloro na sua

constituição e entrasse em contacto com a soda cáustica (usada no tratamento como neutralizante), ocorreria a formação de hipoclorito.



**Figura 28** – Resultados do Processo de Eletrooxidação, no teste 1, em Reator Tubular de Inox ao longo do tempo de em ensaio (respetivamente da esquerda para a direita: a)  $t=2,5\text{min}$ , b)  $t=5\text{min}$  e c)  $t=7,5\text{min}$ )

O Gráfico 2 ilustra os valores de remoção de CQO obtidos com o teste realizado.



**Gráfico 2** – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 1 (teste 1), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox

Da análise ao gráfico observa-se semelhança de resultados ao nível da percentagem de remoção de matéria orgânica ao longo do tempo de ensaio, sendo também ilustrado o valor do pré-tratamento. A clarificação da amostra indica que houve uma redução do ferro (formação do precipitado – lama).

## ii) Teste 2

O mesmo efluente resultante da indústria de cosméticos foi sujeito a um pré-tratamento diferente do anterior. Neste caso foi realizada uma eletrooxidação apenas com a finalidade de clarificar o efluente. Em seguida, foram realizados ensaios nas mesmas condições que para o primeiro teste, ou seja, manteve-se a corrente e o caudal, fazendo-se variar o tempo de ensaio. Os resultados encontram-se na Tabela 6:

**Tabela 6 – Resultados obtidos para o Efluente 1, no teste 2, por Eletrooxidação no Reator Tubular de Inox**

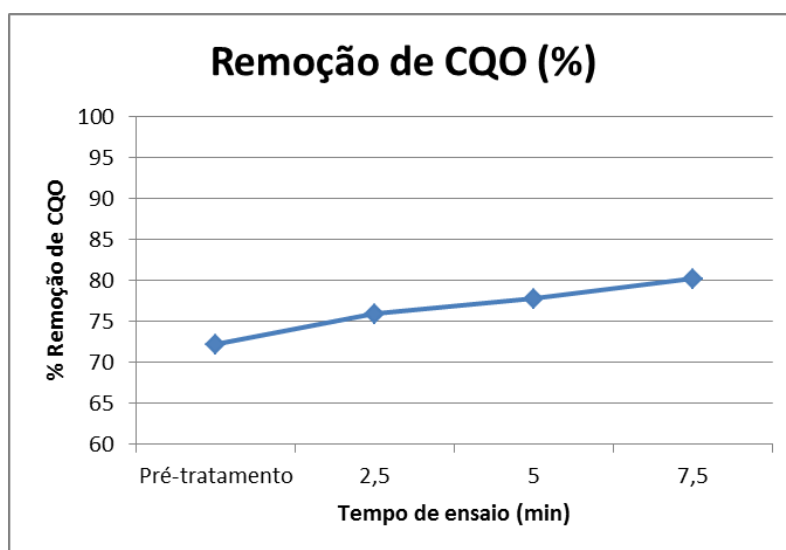
Ensaio	Tempo de ensaio (min)	Corrente (Ah)	Caudal (L/h)	Eficiência global (%)
4	2,5	10	30	75,93
5	5,0	10	30	77,74
6	7,5	10	30	80,22

A Figura 29 ilustra os resultados obtidos ao longo do tempo de ensaio, após o pré-tratamento, ou seja, 2,5min, 5min e 7,5min, respetivamente. É possível visualizar que a quantidade de lama formada é sempre baixa, sendo ao fim de 7,5min que a água se encontra relativamente mais clarificada.



**Figura 29 – Resultados do Processo de Eletrooxidação, no teste 2, em Reator Tubular de Inox ao longo do tempo de em ensaio (respetivamente da esquerda para a direita: a)  $t=2,5\text{min}$ , b)  $t=5\text{min}$  e c)  $t=7,5\text{min}$ )**

Para uma melhor percepção dos resultados químicos obtidos, o gráfico abaixo indica a percentagem de remoção de CQO, após o pré-tratamento e ao longo do tempo de ensaio (Gráfico 3).



**Gráfico 3 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 1 (teste 2), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox**

No gráfico observa-se uma ligeira diferença na percentagem de carga orgânica removida através da eletrooxidação, ao longo do tempo de ensaio, sendo também ilustrado o valor do pré-tratamento.

### 3.1.2 – Análise e Discussão de Resultados do efluente 1

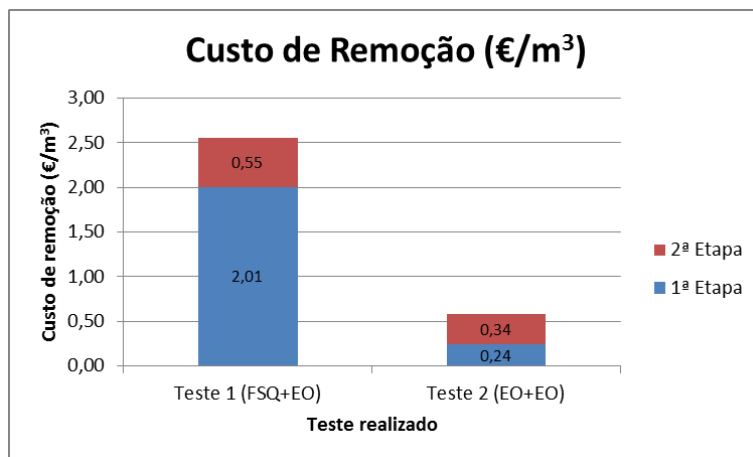
#### i) Eficiência de Remoção de Matéria Orgânica

No que diz respeito ao teste 1, através da Tabela 5, é possível visualizar que, para a mesma corrente e caudal, os valores de eficiência se mantêm relativamente semelhantes, apesar do tempo de reação de eletrooxidação variar. É de notar, que a cor, por si só, não é indicativa de mais ou menos carga poluente. Caso o objetivo seja a remoção de matéria orgânica, então, 2,5min de tempo de ensaio serão suficientes, já que, apesar de se manter a tonalidade, a eficiência é superior. Não se considera o ensaio 2 como a melhor hipótese de tratamento, na medida em que, para metade do tempo de ensaio se consegue uma eficiência bastante semelhante, não havendo diferença significativa na percentagem de carga orgânica removida. Reduzindo o tempo de tratamento, reduzem-se gastos energéticos desnecessários.

Relativamente ao teste 2, verifica-se uma eficiência de remoção que ronda os 75-80%, havendo um aumento da percentagem de remoção de CQO à medida que o tempo de ensaio também aumenta. Neste caso, com o aumento do tempo de ensaio necessário ao tratamento, há inevitavelmente um maior gasto energético.

## ii) Eficiência e Equilíbrio Económico

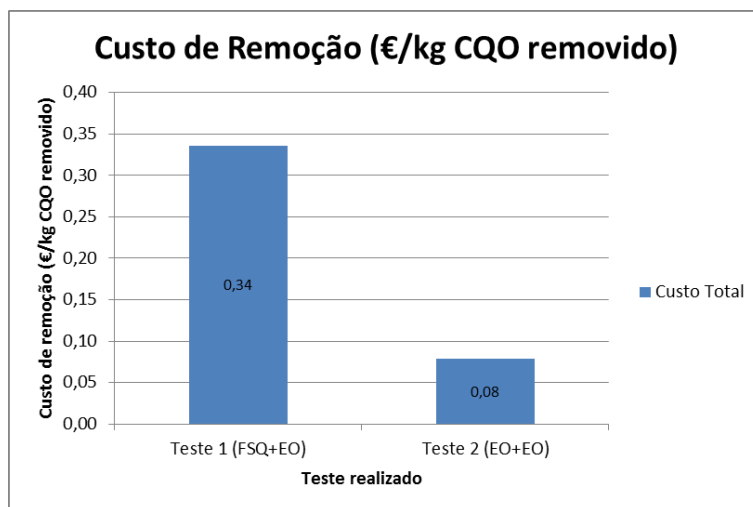
Além do cálculo de eficiência de remoção de matéria orgânica dos efluentes estudados foi também realizada uma análise económica, no que diz respeito à quantidade de produtos químicos usados e quantidade de energia gasta nas duas etapas de tratamento. No Gráfico 4 pretende-se demonstrar as diferenças económicas no uso dos diferentes métodos na 1ª etapa (pré-tratamento).



**Gráfico 4 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m³) para os testes 1 e 2**

Consegue verificar-se que o teste 2 (em que a primeira etapa é a eletrooxidação) tem um custo quase 5 vezes mais baixo que o teste 1 (em que a primeira etapa é um processo físico-químico), na medida em que o primeiro tem um custo total de aproximadamente 2,5€/m³ enquanto o segundo ronda os 0,60€/m³.

No Gráfico 5, verifica-se que o custo por cada kg CQO removido no teste 1 é, aproximadamente, 4 vezes superior ao custo no teste 2.



**Gráfico 5 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/kg CQO removido) para os testes 1 e 2**

Através dos resultados obtidos verificou-se que o custo total de remoção de matéria orgânica, quer por metro cúbico de efluente, quer por quilograma de CQO removido, é superior no teste 1, em que foi realizado um tratamento físico-químico como pré-tratamento. Neste sentido, será mais vantajoso financeiramente, para este efluente, a realização de uma eletrooxidação como pré-tratamento ao tratamento principal, também este por eletrooxidação, na medida em que o custo mais elevado está associado ao pré-tratamento físico-químico.

### 3.1.3 – Conclusões do efluente 1

Do estudo efetuado, é possível concluir que, para o efluente em análise, o tratamento mais vantajoso, no que diz respeito à redução de carga orgânica no mesmo, é o tratamento efetuado no teste 1, ou seja, um pré-tratamento físico-químico. As eficiências globais são superiores (entre 5% e 8%) às obtidas no teste 2, o que indica uma maior remoção de carga poluente no efluente. Através da comparação dos testes realizados ao efluente, é ainda possível concluir que a água apresenta menos tonalidade no teste 1. Além disto é também possível concluir que como se mantiveram as mesmas condições para os 2 testes, se o objetivo for apenas a remoção de sólidos suspensos, o método mais eficiente será o tratamento físico-químico.

Comparando os dois testes realizados para o mesmo efluente é possível concluir que a eficiência de remoção de matéria orgânica entre a bruta-F/Q (teste 1) é superior à eficiência entre a bruta-1ªEO (teste 2). Contudo, a configuração do teste 1 apresenta um maior custo de tratamento, devido à etapa de coagulação e floculação (uso de químicos), o que poderá tornar a configuração do teste 2 mais apelativa a nível de eficiência energética. Para o teste 2 serão necessários, aproximadamente,  $0,60\text{€}/\text{m}^3$  para tratar o efluente em estudo, enquanto que, se se optar pelo tratamento representado pelo teste 2, o custo económico será mais ou menos 5 vezes superior, na ordem dos  $2,5\text{€}/\text{m}^3$ . Avaliando o custo por quilograma de matéria orgânica removido, também o teste 2 apresenta um custo mais reduzido, sendo sensivelmente 4 vezes mais baixo que para o teste 1.

Em conclusão, se o VLE para o efluente clarificado for cumprido nas duas situações tratadas, a opção pelas condições do teste 2 devem ser adotadas por ser mais económico.

## 3.2 – Efluente 2 (Efluente Sintético semelhante ao Cosmético)

### 3.2.1 – Resultados experimentais do efluente 2

O segundo efluente usado diz respeito a um efluente composto, com características semelhantes a um efluente resultante da indústria de cosméticos. Com este efluente também foram executados vários testes. Este efluente sintetizado tinha como características iniciais um pH igual 8,0 (na escala de Sorensen) e uma condutividade de 186 $\mu$ S/cm. Neste caso, foi necessária a adição de cloreto de sódio (NaCl) ao efluente, de modo a subir a condutividade inicial, na medida em que para se efetuar o tratamento eletroquímico é necessária uma condutividade relativamente elevada, geralmente, a rondar os 2500 $\mu$ S/cm. Condutividades demasiado elevadas também trazem desvantagens, tal como já foi explicado no enquadramento teórico deste capítulo. Assim sendo, a amostra composta após a adição de NaCl caracterizou-se por um pH de 6,0 (na escala de Sorensen) e uma condutividade de 2600 $\mu$ S/cm (para o primeiro teste) e pH igual a 7,3 (na escala de Sorensen) e condutividade de 2567 $\mu$ S/cm, no segundo teste.

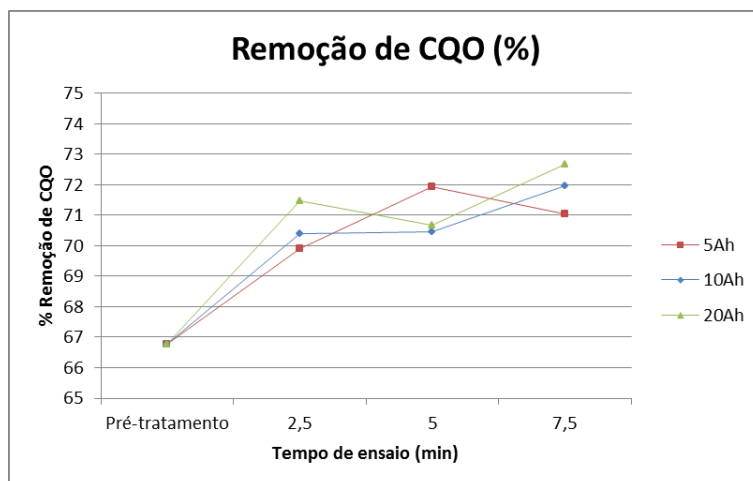
#### i) Teste 1

O efluente composto, tal como o anterior, foi sujeito a um tratamento físico-químico, que consistiu numa coagulação-floculação seguida de uma sedimentação. Em seguida, usou-se o sobrenadante resultante do tratamento físico-químico e efetuou-se uma eletrooxidação na unidade piloto construída. Neste caso, foram realizados ensaios em que se variou a corrente e o caudal, de acordo com o apresentado na Tabela 7.

**Tabela 7 – Resultados obtidos para o Efluente 2, no teste 1, por Eletrooxidação no Reator Tubular de Inox**

Ensaio	Tempo de ensaio (min)	Corrente (Ah)	Caudal (L/h)	pH (escala de Sorensen)	Condutividade ( $\mu$ S/cm)	Eficiência global (%)
7	2,5	10	30	8,8	2982	70,39
8	5,0	10	30	9,1	3000	70,47
9	7,5	10	30	9	2975	71,96
10	2,5	5	30	8,7	3102	69,91
11	5,0	5	30	9,3	3066	71,94
12	7,5	5	30	9,4	3059	71,02
13	2,5	20	30	9,5	3002	71,46
14	5,0	20	30	9,6	2990	70,67
15	7,5	20	30	9,1	2947	72,66
16	5,0	10	10	11,2	2946	70,95
17	10	10	10	11	2940	73,05

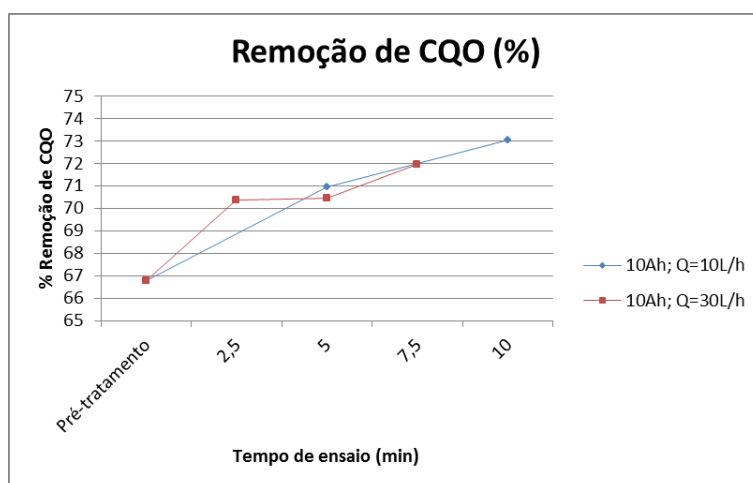
O Gráfico 6 indica a percentagem de remoção de matéria orgânica obtida para o pré-tratamento, seguida das percentagens correspondentes às eletrooxidações realizadas, para caudal igual a 30L/h.



**Gráfico 6 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 1), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox, a Caudal de 30L/h**

Verifica-se que a percentagem de remoção é bastante semelhante entre os diferentes ensaios, sendo muito rápida numa fase inicial e estabilizando de seguida. No entanto, para o mesmo tempo de ensaio, é possível observar que com o aumento da corrente aplicada aumenta a percentagem de matéria orgânica removida, exceto para o ensaio 11 (tempo de ensaio=5min;5Ah). Esta exceção poderá estar relacionada com concorrência entre espécies, ou simplesmente um erro na leitura da CQO.

O gráfico abaixo representa os ensaios 16 e 17, realizados a uma corrente de 10Ah e em que o caudal foi de 10L/h, comparativamente aos ensaios 7,8 e 9 realizados aos mesmos 10Ah mas a um caudal de 30L/h.



**Gráfico 7 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 1), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox**



Neste caso foram obtidas eficiências relativamente semelhantes, não havendo diferenças significativas entre as duas condições, tendo-se verificado uma reação mais forte no início, que estabilizou ao longo do tempo. Para o caudal de 30L/h foi recolhida amostra ao fim de 2,5 min de ensaio, tendo-se verificado uma eficiência de remoção praticamente igual para um tempo de ensaio de 5min a um caudal de 10L/h. Há, no entanto, uma diminuição da taxa de remoção, que se verifica pelo declive menos acentuado da reta do gráfico, para o mesmo intervalo de tempo de ensaio.

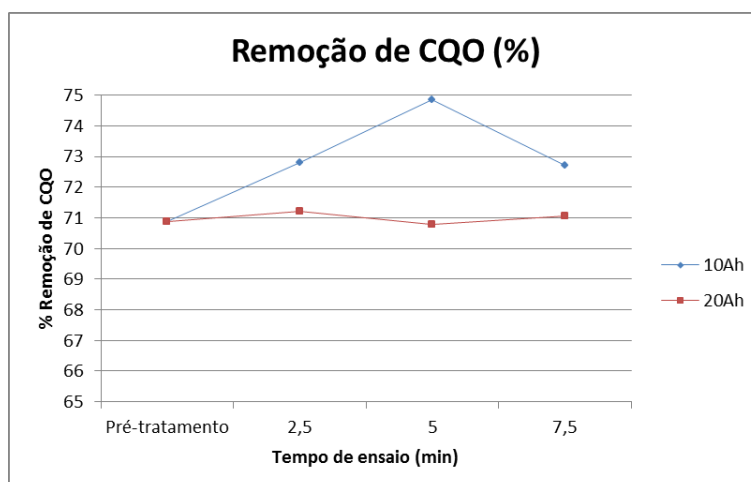
## ii) Teste 2

O segundo teste executado neste efluente realizou-se nas mesmas condições que o segundo teste executado para o efluente anterior, ou seja, realizou-se um pré-tratamento (eletrooxidação) para clarificar o efluente. A Tabela 8 resume os resultados obtidos através da variação paramétrica.

**Tabela 8 – Resultados obtidos para o Efluente 2, no teste 2, por Eletrooxidação no Reator Tubular de Inox**

Ensaio	Tempo de ensaio (min)	Corrente (Ah)	Caudal (L/h)	pH (escala de Sorensen)	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Eficiência global (%)
18	2,5	10	30	7,8	2462	72,82
19	5,0	10	30	8,6	2386	74,85
20	7,5	10	30	8,7	2381	72,70
21	2,5	20	30	9,1	2413	71,22
22	5,0	20	30	9,2	2400	70,79
23	7,5	20	30	8,9	2386	71,06
24	7,0	5,0	10	9,2	2365	71,42
25	14	5,0	10	9,3	2362	73,37
26	7,0	10	10	8,8	2362	72,42
27	14	10	10	8,6	2328	74,93

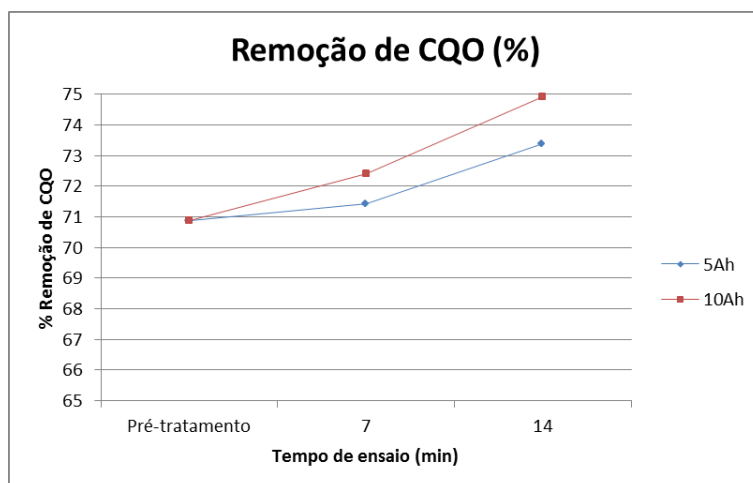
É de notar que as eficiências globais do tratamento obtidas foram de 71 a 75%, sendo o ensaio 27 o que apresenta o valor mais elevado. No Gráfico 8 é possível visualizar a percentagem de remoção de matéria orgânica, para os ensaios realizados a 30L/h.



**Gráfico 8 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 2), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox, a Caudal de 30L/h**

Pelo gráfico, é possível observar que, para o mesmo tempo de ensaio, uma corrente menor indica eficiências superiores. Neste caso, as diferenças entre os ensaios já podem ser consideradas significativas.

Para um caudal de 10L/h também se fez um gráfico, ilustrado abaixo (Gráfico 9).



**Gráfico 9 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 2), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox, a Caudal de 10L/h**

Neste caso, quanto maior o tempo de ensaio e corrente fornecida, maior a percentagem de matéria orgânica removida.

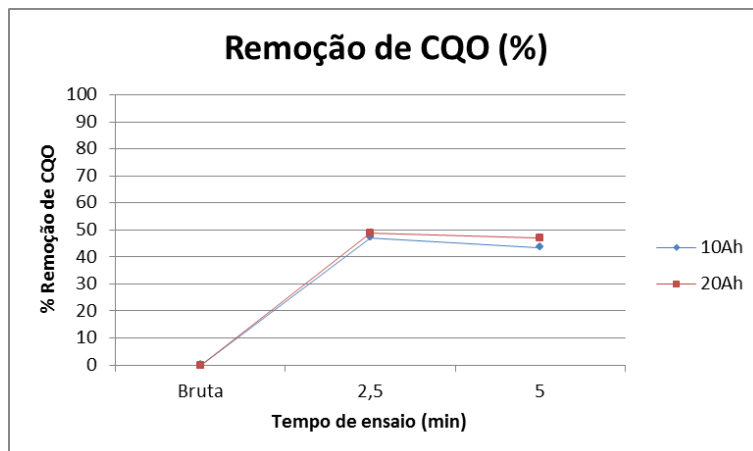
### iii) Teste 3

Para o mesmo efluente foi realizado mais um teste, tendo sido necessário proceder ao processamento de mais amostra composta, porque a anterior não foi suficiente. A condutividade inicial desta amostra era de 162 $\mu$ S/cm pelo que foi também necessária a adição de cloreto de sódio sendo o valor final de 2526 $\mu$ S/cm. Quanto ao pH passou de 7,5 para 8,0 na escala de Sorensen. Depois desta 1ª etapa, fez-se uma acidificação da amostra com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 20%, ficando o pH a 3,5 e a condutividade a 2196 $\mu$ S/cm. Com a amostra acidificada procedeu-se à sua passagem pelo reator tubular de eletrooxidação em 2 condições operatórias diferentes: 10 e 20Amperes. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 9.

**Tabela 9 – Resultados obtidos para o Efluente 2, no teste 3, por Eletrooxidação no Reator Tubular de Inox**

Ensaio	Tempo de ensaio (min)	Corrente (Ah)	Caudal (L/h)	pH (escala de Sorensen)	Condutividade ( $\mu$ S/cm)	Eficiência global (%)
28	2,5	10	30	5,0	2390	46,87
29	5,0	10	30	5,7	2362	43,28
30	2,5	20	30	9,8	2326	48,85
31	5,0	20	30	11,1	2520	47,18

No Gráfico 10 é possível observar a percentagem de remoção de CQO obtida.



**Gráfico 10 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 3), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox**

A diferença de percentagem de remoção de carga poluente a 10Ah é bastante semelhante à removida com 20Ah, apesar de fornecer metade da quantidade de corrente. O ensaio 30 foi o que apresentou maior eficiência, pois atingiu um valor de percentagem de remoção de CQO mais elevado.

É ainda importante salientar que a nível do aspeto visual os ensaios 28 e 29 não apresentaram água clarificada, tendo ainda uma tonalidade amarelada, enquanto os ensaios 30 e 31 já formaram cerca de 50-80% de lama de tonalidade verde e bastante espuma, mas a água, após adição de floculante, apresentou-se clarificada.

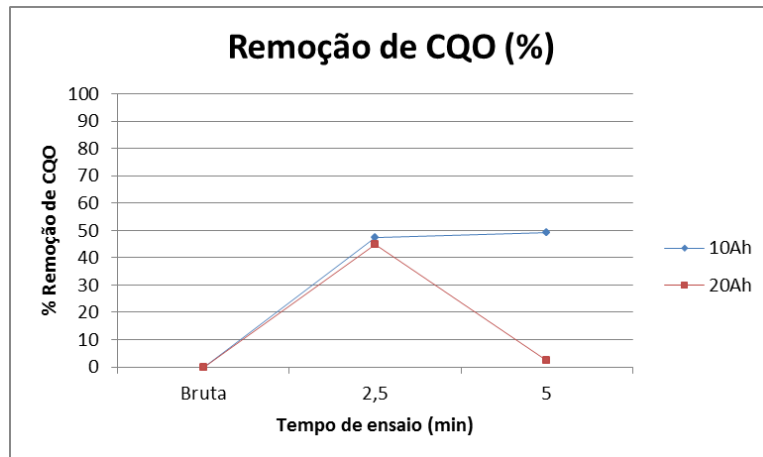
#### iv) Teste 4

Por fim, utilizou-se mais amostra sintetizada, após a adição de cloreto de sódio e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). O pH ficou igual a 3,8. Após a adição desta solução, colocou-se a amostra no reator tubular de eletrooxidação, onde se efetuaram ensaios, nas mesmas condições que o teste anterior, estando os resultados obtidos registados na Tabela 10.

**Tabela 10 – Resultados obtidos para o Efluente 2, no teste 3, por Eletrooxidação no Reator Tubular de Inox**

Ensaio	Tempo de ensaio (min)	Corrente (Ah)	Caudal (L/h)	pH (escala de Sorensen)	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Eficiência global (%)
32	2,5	10	30	4,1	2458	47,40
33	5,0	10	30	5,5	2418	49,31
34	2,5	20	30	6,3	2357	44,73
35	5,0	20	30	7,0	2291	2,29

No Gráfico 11 é possível observar a percentagem de remoção de CQO obtida.



**Gráfico 11 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 2 (teste 4), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox**

Através do gráfico é possível verificar que a adição de cloreto férrico, relativamente aos ensaios anteriores não trouxe vantagens ao nível da remoção de matéria poluente, na medida em que os valores se mantiveram relativamente semelhantes, à exceção do ensaio 35, em que a percentagem de matéria orgânica removida foi muito inferior ao esperado, possivelmente devido a erros de medição.

### 3.2.2 – Análise e Discussão de Resultados do efluente 2

#### i) Eficiência de Remoção de Matéria Orgânica

No que diz respeito ao teste 1 verificou-se que, para um caudal de 30L/h, o ensaio 15 foi o que apresentou uma maior eficiência de remoção. No entanto, foi o que também necessitou de um maior fornecimento de corrente (20Ah). Quanto a este teste conclui-se que, dependendo da velocidade de escoamento da quantidade de água a tratar, pode ser mais vantajoso fornecer mais energia e, conseqüentemente, menos tempo necessário ao tratamento em detrimento de um menor custo energético, e necessidade de mais tempo de tratamento. Ou seja, a velocidade de escoamento é um fator determinante, na medida em que, em condições em que se manteve a velocidade de escoamento constante, o aumento de corrente não trouxe vantagens significativas. Assim, pode ser mais conveniente utilizar uma corrente mais reduzida (5Ah) como se verifica através da comparação entre o ensaio 11 e o ensaio 7, em que a energia/m<sup>3</sup> fornecida é a mesma e a eficiência é superior no ensaio 11. Conclui-se ainda que, para as condições máximas (20Amperes e tempo de ensaio=7,5min) poderá haver um maior gasto energético e financeiro,

não sendo a eficiência final significativamente superior aos restantes ensaios. Assim, para este caso o melhor resultado foi para 10A a uma velocidade de escoamento de 10L/h.

Quanto ao pH, verificou-se que houve, para todos os testes, um aumento do mesmo à medida que se aumentava o tempo de reação (aquando das mesmas condições operatórias), o que indica que a reação se encontra a decorrer (libertação de OH<sup>-</sup> faz aumentar o pH da solução).

No que concerne ao teste 2, através da tabela é possível efetuar diversas comparações, nomeadamente, entre o ensaio 19 e 27. O que difere nos dois ensaios é o caudal, sendo a quantidade de água tratada três vezes superior no ensaio 19. Sendo que a percentagem de matéria orgânica removida é relativamente igual, é mais vantajoso o ensaio 19 pois trata-se mais efluente em menos tempo.

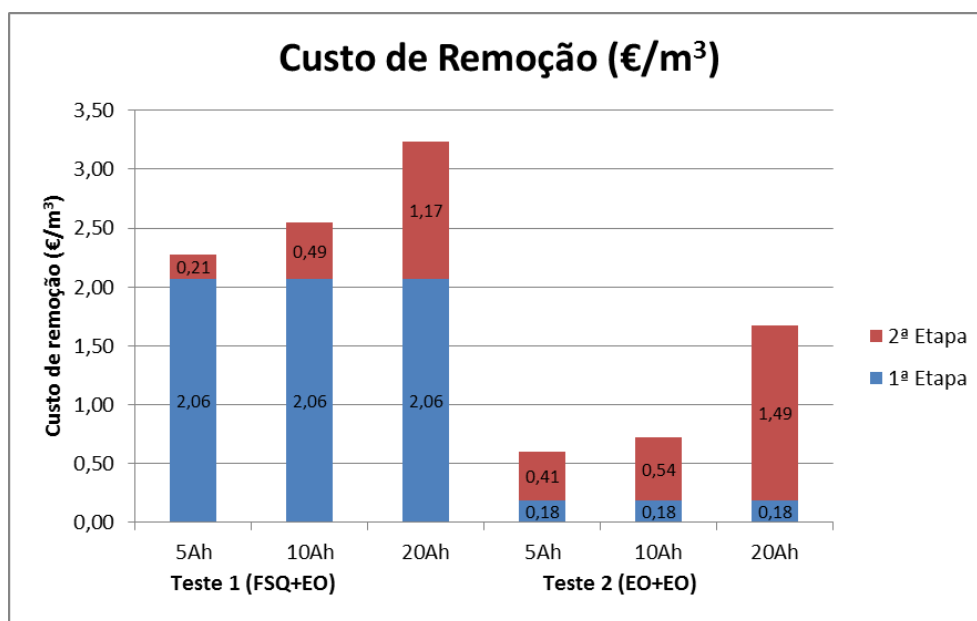
Quanto ao aspeto físico resultante dos 2 primeiros testes efetuados, verificou-se sempre a obtenção de água relativamente clarificada com a suspensão de alguns finos. É também de salientar que com a eletrooxidação deste efluente há formação de espuma, o que constitui uma informação essencial para a definição da cadeia de tratamento, na medida em que poderá ser necessário adoptar medidas de modo a controlar esta mesma formação de espumas.

Quanto ao teste 3, a potência gasta entre nos ensaios 29 e 30 foi bastante semelhante, sendo que, para o mesmo caudal, a intensidade de corrente fornecida foi sensivelmente o dobro no ensaio 30 onde também se obteve uma maior remoção de CQO, para, aproximadamente, metade do tempo real. Porém, a acidificação da amostra bruta poderá não trazer uma vantagem significativa ao nível de remoção de matéria orgânica, pois os resultados são bastante semelhantes aos testes anteriores.

Relativamente ao último teste, comparando o ensaio 33 com o ensaio 34, em que a potência fornecida é similar, verifica-se que menor corrente mas mais tempo de ensaio é mais vantajoso do que aplicar uma corrente superior e tempos de tratamento menores, tendo sido obtidas eficiências de 49,31%. No que diz respeito ao aspeto visual do efluente é de salientar que não se conseguiu obter água clarificada em nenhum dos ensaios, possivelmente devido ao facto do ferro conferir tonalidade amarelada à água (dissolução do ferro em água).

## ii) Eficiência e Equilíbrio Económico

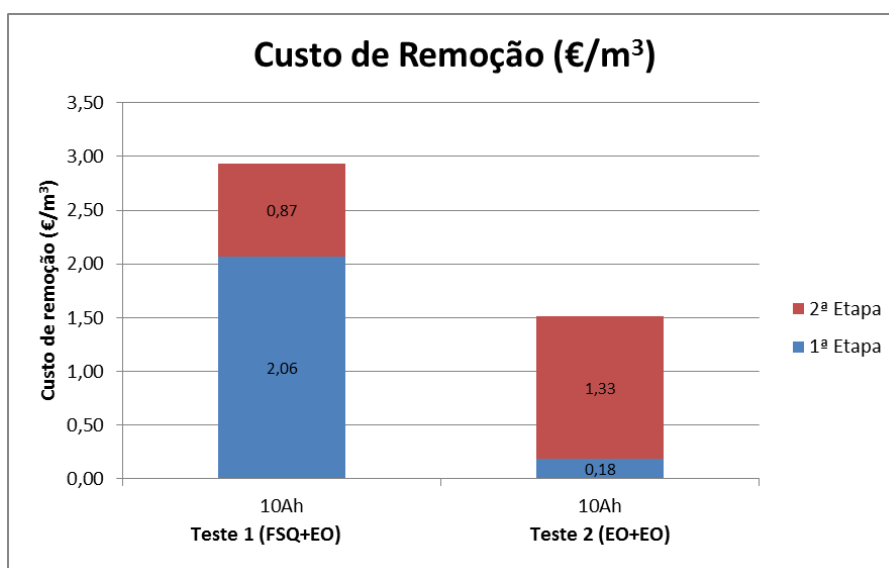
Tal como para o efluente anterior, também foi realizado um estudo económico comparativo entre os testes 1 e 2 realizados com diferentes intensidades de corrente. O Gráfico 12 apresenta os resultados obtidos para um caudal de 30L/h.



**Gráfico 12** – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m³) para os testes 1 e 2, a Caudal 30 L/h

Da análise deste gráfico consegue observar-se que os 3 ensaios realizados no teste 1 apresentam maiores custos por metro cúbico, do que os ensaios realizados no teste 2. Tal como para o efluente anterior, também neste caso a parte mais cara do tratamento está relacionada com a primeira etapa (pré-tratamento físico-químico), que custa aproximadamente 2€/m³. É também possível visualizar que, tanto para o teste 1 como para o teste 2, quanto maior a corrente fornecida ao sistema para a realização da EO, maior é o custo de tratamento por metro cúbico de efluente, quando as condições de caudal se mantêm.

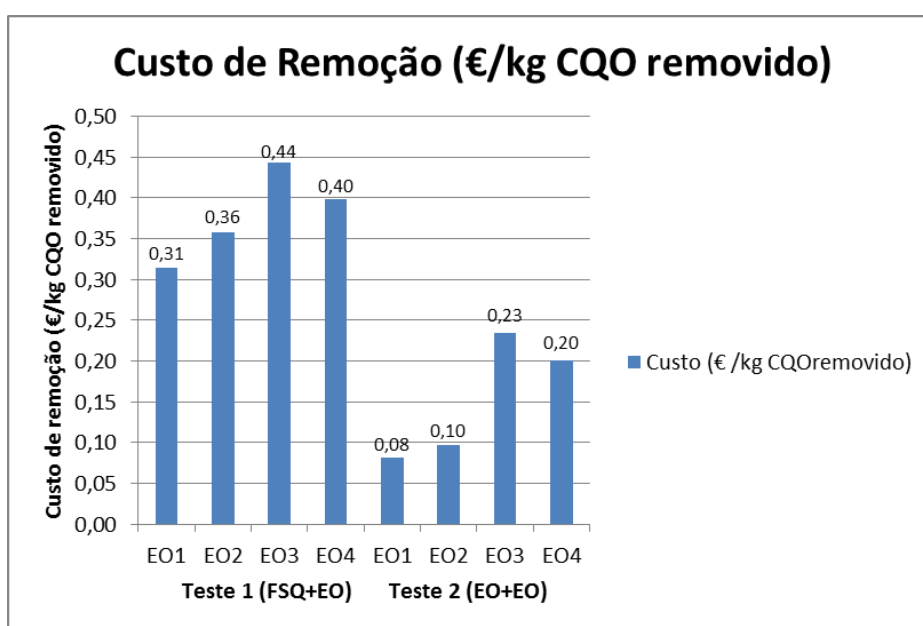
Além dos ensaios executados a 30L/h, houve ainda 2 ensaios executados a 10L/h, estando os resultados obtidos representados no Gráfico 13.



**Gráfico 13** – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m³) para os testes 1 e 2, a Caudal 10 L/h

No gráfico anterior visualiza-se que, para o mesmo caudal e mesma corrente fornecida (10Ah), no ensaio do teste 2, o custo da 2ª etapa é quase o dobro do custo da mesma no teste 1, o que se justifica por um tempo de ensaio superior no ensaio do teste 2, mas custos globais de tratamento inferiores.

Para além dos custos por metro cúbico de efluente, executou-se uma análise de custos por kg de CQO removido. No Gráfico 14 encontram-se os resultados obtidos para ambos os testes, onde tanto para o teste 1 como para o teste 2, a EO4 representa o ensaio realizado a 10L/h. Observa-se que o custo/kg CQO removido é inferior no teste 2, onde ambas as etapas são realizadas com um processo eletroquímico.



**Gráfico 14 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/kg CQO removido) para os testes 1 e 2, quer a Caudal=30L/h quer a Caudal=10L/h**

### 3.2.3 – Conclusões do efluente 2

No que diz respeito ao segundo efluente testado é possível concluir que, apesar dos variados testes efetuados, os valores de CQO obtidos são relativamente semelhantes entre si e, consequentemente, a percentagem de matéria poluente removida também. Relativamente aos dois primeiros testes (teste 1 – FSQ+EO e teste 2 – EO+EO) é possível concluir que quanto maior a corrente fornecida, maior a remoção de matéria orgânica. Entre os 2 testes, verifica-se que a quantidade de carga poluente removida é superior no teste 2, uma vez que a primeira etapa do mesmo atingiu uma percentagem de remoção ligeiramente superior (rondando os 70% de

eficiência de remoção). No que diz respeito aos restantes ensaios, para ambos os testes, foram obtidas eficiências relativamente semelhantes, entre 70 e 75%.

Os testes 3 e 4 não trouxeram nenhuma vantagem significativa pelo que, para este efluente, os procedimentos executados não serão os mais adequados para se obter uma boa eficiência de remoção de carga poluente.

Relativamente à análise económica realizada, tal como para o efluente 1, também neste caso o custo revela-se bastante mais elevado no teste 1, em que na 1ª etapa foi realizado um pré-tratamento físico-químico. Assim sendo o tratamento mais adequado para este efluente, ao nível da eficiência de remoção VS custos de operação será a eletrooxidação, para ambas as etapas do tratamento.



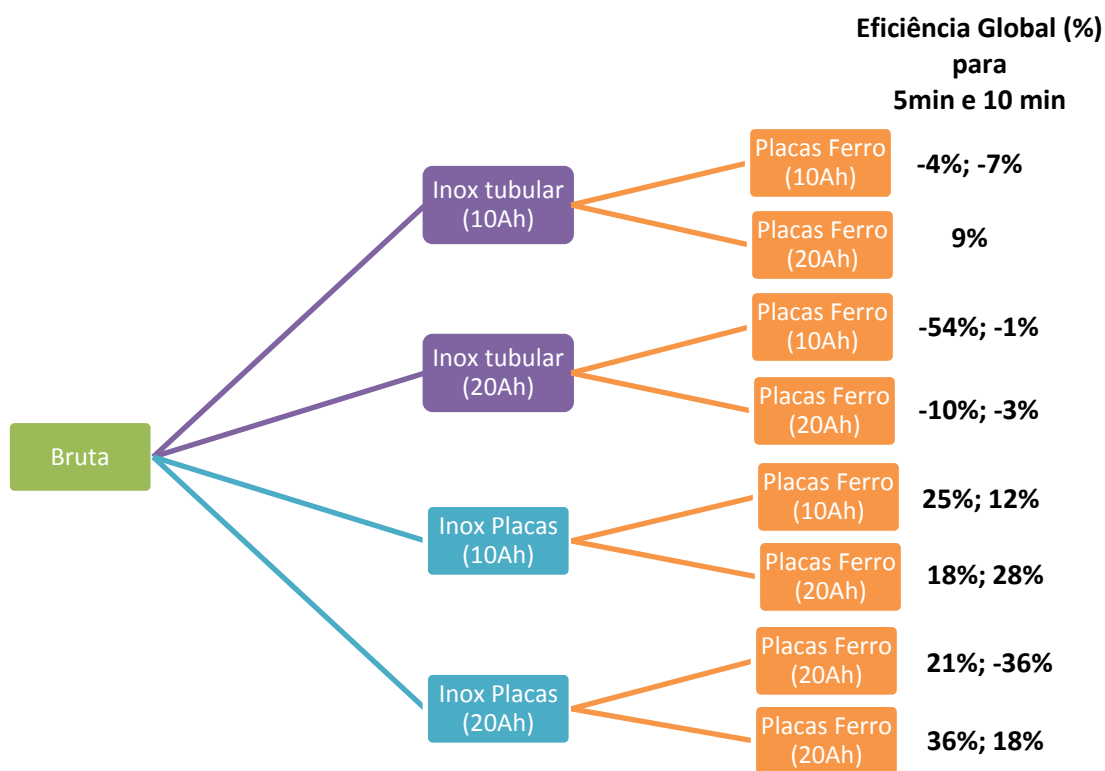
### 3.3 – Efluente 3 (Indústria de Processamento de Bacalhau)

#### 3.3.1 – Resultados experimentais do efluente 3

O terceiro efluente utilizado para testar o reator diz respeito a um efluente resultante do processo de águas de lavagem, escala e descongelamento de bacalhau. A condutividade deste efluente é superior a 4000 $\mu$ S/cm. Os testes tiveram como objetivo comparar a diferença nas eficiências de tratamento entre as duas configurações de reator de eletrooxidação existentes – reator tubular e placas – sendo que, para cada uma delas foram aplicadas 2 condições operatórias diferentes (10 e 20 Amperes). Posteriormente, a água resultante passou ainda no reator de placas de ferro, também em 2 condições operatórias diferentes (10 e 20 Amperes) – eletrocoagulação.

##### i) Teste 1

Os primeiros ensaios foram executados diretamente com água bruta, nas condições operatórias referidas anteriormente, como indica o esquema abaixo (Figura 30).



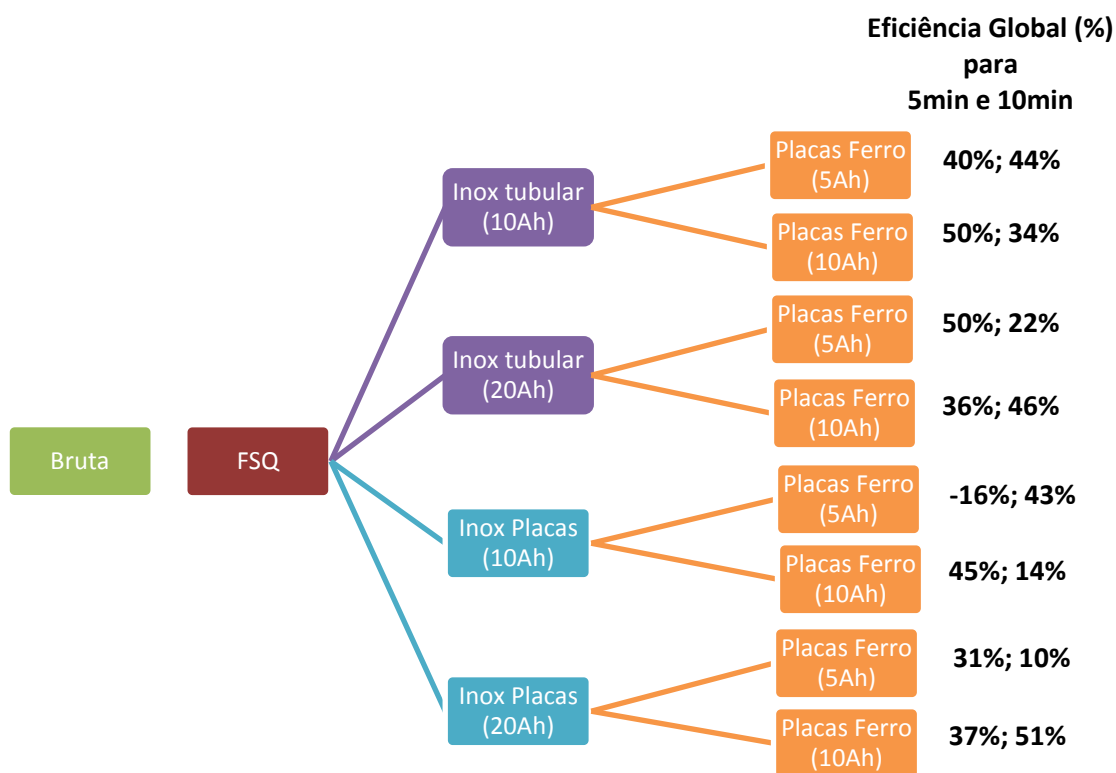
**Figura 30 – Diagrama Representativo dos Ensaios Executados e Respetivas Eficiências Globais, para o teste 1**

Para este primeiro teste executado diretamente com a água bruta no reator tubular de inox ou no de placas, seguido do reator de placas de ferro, foi o ensaio em reator de placas de inox a 20Ah seguido do reator placas de ferro a 20Ah, que apresentou maior eficiência no

tratamento (36%). Neste, para um tempo de ensaio igual a 5 minutos (nas placas de ferro) obteve-se maior eficiência de remoção de CQO do que para 10 minutos (eficiência de remoção igual a 18%), sendo fornecida metade da corrente/volume. Deste modo, para a mesma corrente fornecida, parece haver um menor gasto energético, para menos tempo despendido. A condutividade manteve-se sempre elevada, tal como no efluente bruto. As eficiências negativas poderão resultar de erros ocorridos ao nível do kit de medição dos CQO, devido à influência da elevada quantidade de cloretos existente neste efluente.

## ii) Teste 2

Os ensaios no teste 2 foram concretizados após um tratamento físico-químico executado previamente. Este consistiu, tal como para os efluentes anteriores, numa coagulação-floculação seguida de sedimentação. No esquema seguinte (Figura 31) apresentam-se os ensaios realizados após o pré-tratamento, sendo as condições operatórias semelhantes às do teste anterior.



**Figura 31 – Diagrama Representativo dos Ensaios Executados e Respetivas Eficiências Globais, no teste 2**

Relativamente ao segundo esquema de tratamento apresentado, usou-se a água bruta e executou-se um tratamento físico-químico, do qual resultou uma água com pH de 7,5 e condutividade superior a 4000µS/cm. Tal como indicado no esquema, a água resultante do

tratamento físico-químico sofreu o mesmo tratamento que no teste anterior, passando nos reatores de inox (placas ou tubular) e depois no reator de placas de ferro. Neste caso, o volume de efluente a tratar é bastante inferior ao dos ensaios anteriores, pelo que, após a primeira fase do tratamento (reatores de inox), optou-se por se reduzir a corrente fornecida para metade, de modo a manter a mesma quantidade de corrente por volume fornecida. Assim, usa-se 5 e 10 amperes aquando do reator de placas de ferro, como se consegue observar na Figura 31.

Através das eficiências obtidas verificou-se que os ensaios em que foi usado o reator tubular foram os que obtiveram maior eficiência de remoção, com cerca de 35 a 50% de remoção de carga poluente.

### 3.3.2 – Análise e Discussão de Resultados do efluente 3

#### i) Eficiência de Remoção de Matéria Orgânica

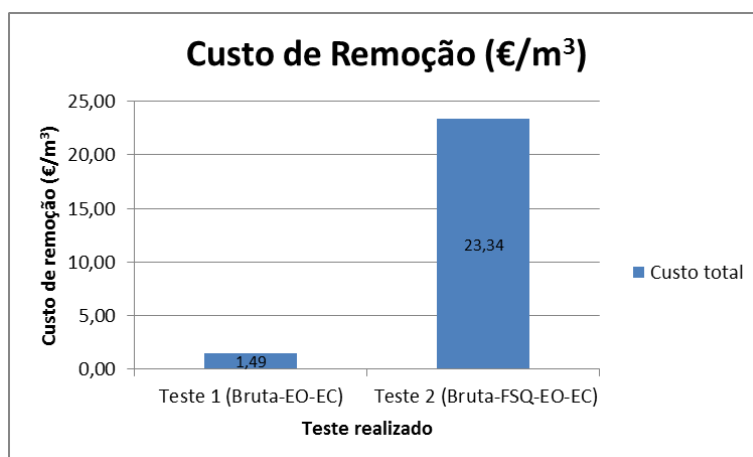
No que diz respeito ao teste 1, comparando os dois modelos de inox, como a quantidade de corrente por volume fornecida é a mesma, a eficiência revela-se superior quando usadas as placas de inox. O ensaio que revelou uma maior eficiência, 36%, executou-se no reator de placas de inox a 20Ah seguido do reator de placas de ferro também a 20Ah para um tempo de ensaio de 5 minutos. Tal como já foi referido, o erro dos valores de CQO pode dever-se à influência dos cloretos, bem como à elevada condutividade que o efluente apresenta na sua constituição, o que determina uma eficiência global negativa.

No teste 2, com o pré-tratamento físico-químico, foram obtidos resultados diferentes do teste 1. Comparando as eficiências verificou-se que estas foram superiores para o reator tubular de inox em vez do reator de placas de inox, como verificado no teste 1. Assim, a unidade piloto pode não ser o reator mais indicado para o efluente 3, enquanto primeira etapa de tratamento, devido ao teor de contaminantes existentes. Neste caso será preferível realizar uma coagulação-floculação, por via físico-química como se verificou com os resultados obtidos nos ensaios do teste 2. Também se poderia fazer a coagulação-floculação por eletrocoagulação, porém, esse estudo não foi realizado.

#### ii) Eficiência e Equilíbrio Económico

Para este efluente, executou-se a análise financeira apenas para os dois melhores ensaios de cada teste realizado, quer por metro cúbico, quer por kg de CQO removido. No Gráfico 15 dá para visualizar que o custo de remoção de matéria orgânica é significativamente superior no teste

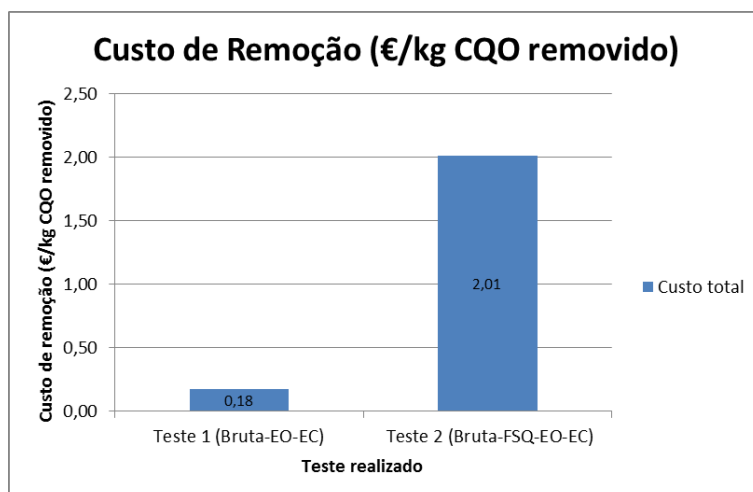
2, uma vez que o maior gasto é no produto químico necessário na primeira etapa do tratamento (físico-químico).



**Gráfico 15 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m³) para os testes 1 e 2**

Para a EO seguida de EC, do teste 1, os gastos são extremamente reduzidos, rondando 1,5€ por cada metro cúbico de efluente a tratar, comparados com os 23€ do tratamento F/Q.

Para além do custo de remoção por cada quilograma de CQO removido, também se fez um gráfico, ilustrado em baixo (Gráfico 16):



**Gráfico 16 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/kg CQO removido) para o teste 1 e 2**

Também neste caso, se consegue perceber que o custo, no teste 1, é cerca de 11 vezes inferior ao custo do teste 2, mais uma vez, devido ao elevado custo dos produtos químicos necessários ao tratamento físico-químico aplicado no teste 2.

### 3.3.3 – Conclusões do efluente 3

Para este tipo de efluente, resultante de uma indústria alimentar, foram realizados 2 testes de modo a ser possível comparar o uso do reator tubular de inox com o reator de placas de inox, seguido do reator de placas de ferro, em duas condições diferentes: a primeira diretamente com o efluente bruto (teste 1) e outra com um pré-tratamento físico-químico (teste 2). Através dos resultados obtidos é possível concluir que, para o efluente em estudo, as eficiências de tratamento divergem nos 2 testes concretizados. No teste 1, os melhores resultados ocorreram quando se tratou a água bruta diretamente no reator de placas de inox (a 20Ah) seguido do reator de placas de ferro (20Ah), enquanto no teste 2, as eficiências globais de tratamento foram mais elevadas nos primeiros ensaios (reator tubular de inox, seguido do reator de placas de ferro). As maiores eficiências rondaram os 50% de remoção de matéria orgânica. Deste modo pode concluir-se que o reator tubular pode não ser adequado para o tratamento deste efluente bruto, mas sim utilizado como uma segunda etapa, quando a primeira foi um tratamento físico-químico. Tal como já foi dito anteriormente, para este caso de estudo, foi escolhido o melhor ensaio de cada teste, no que diz respeito à eficiência de remoção de CQO para se executar a comparação a nível financeiro. A conclusão é que, tanto o custo/m<sup>3</sup> como o custo/kg de CQO removido são mais elevados no teste 2. Tendo em conta a percentagem de remoção de matéria orgânica associada aos custos financeiros, é o teste 1 (realização de uma EO seguida de uma EC, diretamente no efluente bruto) que trará mais vantagens.

### 3.4 – Efluente 4 (Indústria Cosmética)

#### 3.4.1 – Resultados experimentais do efluente 4

Por fim, o último efluente testado, foi novamente um efluente resultante de uma indústria de cosméticos, mas com uma gama de produtos diferentes dos da unidade industrial anterior. Assim, o estudo do comportamento deste efluente perante o mesmo tipo de tratamento (eletrooxidação) assumiu importância especial pelo que tal, foram realizados variados testes a este efluente, descritos em seguida.

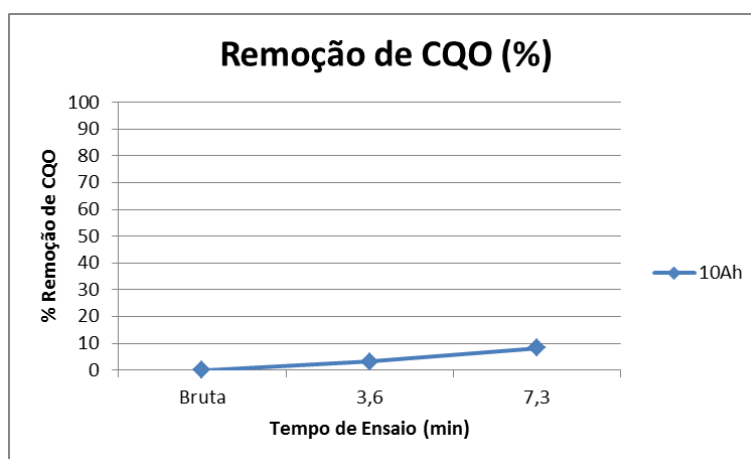
##### i) Teste 1

O primeiro teste foi realizado na unidade piloto de inox construída para o projeto em questão. Neste, foi colocado 1,5L de efluente bruto, em recirculação. Na Tabela 11 encontram-se os resultados obtidos.

**Tabela 11 – Resultados obtidos para o Efluente 4, no teste 1, por Eletrooxidação no Reator Tubular de Inox**

Ensaio	Reator Tubular de Inox				
	Tempo de ensaio (min)	Corrente (Ah)	pH (escala de Sorensen)	Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Eficiência global (%)
52	3,6	10	6,4	>4000	3,06
53	7,3	10	6,8	>4000	8,21

No Gráfico 17 está ilustrada a percentagem de remoção de matéria orgânica obtida com o teste efetuado.

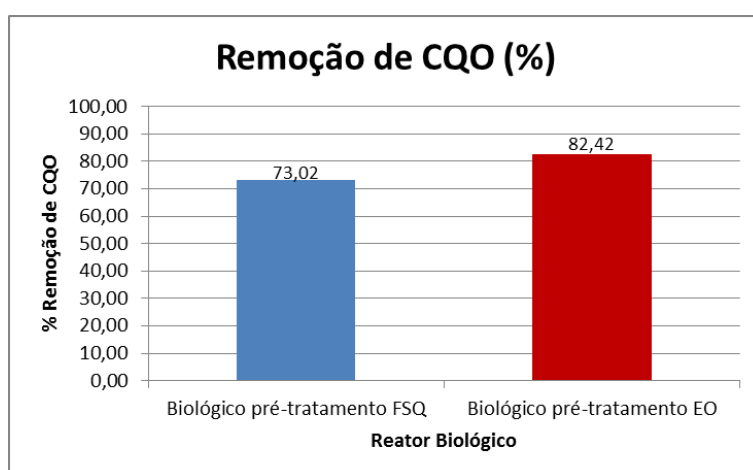


**Gráfico 17 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 4 (teste 1), por Eletrooxidação em Reator Tubular de Inox**

Através do gráfico é possível verificar que a percentagem de remoção conseguida para este efluente, através da sequência de tipo de tratamento testada, é bastante baixa, não chegando a atingir os 10%. Estas baixas percentagens de remoção indicam que os valores de carga poluente obtidos são semelhantes ao valor inicial. Tendo em conta que para alguns casos poderá ser necessário um tempo de ensaio igual a uma ou duas horas de reação, o tempo de ensaio estudado (10 min) poderá ser insuficiente para tratar o efluente em estudo. Porém, tendo em consideração o objetivo do presente trabalho (estudo das possíveis configurações de EO/EC para baixos tempos de residência) não se fez nenhum ensaio com um tempo de ensaio superior aos apresentados.

## ii) Teste 2

O segundo teste executado, consistiu na realização de um pré-tratamento físico-químico a um determinado volume do efluente bruto. Este pré-tratamento constou numa coagulação-floculação seguida de sedimentação. Paralelamente executou-se uma eletrooxidação, no reator tubular de inox (unidade piloto) num outro volume de efluente bruto, somente para clarificar, também como pré-tratamento. Em seguida usou-se o efluente resultante dos pré-tratamentos executados para alimentar dois reatores biológicos distintos, à escala laboratorial. Ao longo do tempo de ensaio, 7 dias, ambos os reatores foram monitorizados, nomeadamente, no que diz respeito à adição de efluente (alimentação, em termos de fornecimento dos nutrientes, como o fósforo e azoto, aos microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica). No Gráfico 18 encontram-se as eficiências de remoção obtidas com os dois ensaios.



**Gráfico 18 – Percentagem de Remoção de CQO no Efluente 4 entre os dois Reatores Biológicos (teste 2)**

É possível verificar que a percentagem de remoção de CQO é ligeiramente superior (aproximadamente, 9%), quando os microrganismos são alimentados com o efluente pré tratado por eletrooxidação.

### iii) Teste 3

Para se executarem os ensaios do teste 3 utilizou-se um reator de placas de alumínio. Neste caso, optou-se por se colocar o efluente bruto a passar pela unidade piloto (reator tubular) em contínuo com o reator de placas de alumínio, variando as condições de caudal, de acordo com as condições operatórias da Tabela 12. Para os ensaios usaram-se volumes ligeiramente diferentes, sendo para o ensaio 54 de 1700mL enquanto para o ensaio 55 foi de 1500mL, ambos a ocorrer em recirculação.

**Tabela 12 – Resultados obtidos para o Efluente 4, no teste 3, por Eletrooxidação no Reator Tubular de Inox em Contínuo com o Reator de Placas de Alumínio**

Ensaio	Reator Tubular de Inox + Reator de Placas de Alumínio				
	Tempo de ensaio (min)	Caudal (L/h)	Corrente (Ah)	pH (escala de Sorensen)	Eficiência global (%)
54	14	6	10	8,2	79,2
55	15	9	10	10,3	73,8

Pela análise da tabela acima consegue verificar-se que a eficiência global é elevada em ambos os ensaios. No entanto, no ensaio 54, realizado a um caudal mais baixo, obtém-se uma eficiência ligeiramente superior (79,2%). Sendo o tempo de ensaio relativamente semelhante (14min para o primeiro e 15 para o segundo ensaio) e a corrente fornecida a mesma para ambos os ensaios, verificou-se que o caudal foi a variável que influenciou a eficiência. Assim sendo, quanto menor o caudal, menor a velocidade de escoamento associada. Com uma menor velocidade, maior o tempo que o efluente se encontra em contacto com os elétrodos, ocorrendo maior remoção de matéria orgânica, o que se reflete na eficiência global.

### iv) Teste 4

Por último, decidiu-se testar a eletrocoagulação colocando o efluente bruto diretamente no reator de placas de alumínio. Foram realizados 2 ensaios, um para tratar 1000mL de efluente e outro para tratar o dobro, acordo com o descrito Tabela 13.



**Tabela 13 – Resultados obtidos para o Efluente 4, no teste 4, por Eletrocoagulação no Reator de Placas de Alumínio**

Ensaio	Reator de Placas de Alumínio				
	Tempo de ensaio (min)	Volume (mL)	Corrente (Ah)	pH (escala de Sorensen)	Eficiência global (%)
56	15	1000	20	9,4	88,89
57	15	2000	20	7,6	70,06

Pela análise dos resultados obtidos verifica-se que, para o mesmo tempo de ensaio e corrente fornecida, o reator de placas de alumínio revela uma maior eficiência global de remoção para um volume menor. Para o ensaio 56, no que diz respeito ao aspeto visual, conseguiu-se alcançar uma clarificação do efluente havendo flotação da lama formada, enquanto no ensaio 57 não foi possível a obtenção de água clarificada (água baça mesmo após adição de floculante) e houve formação de bastante espuma. Assim, a grande diferença entre os dois ensaios prende-se com a quantidade de corrente/volume fornecida, sendo este, possivelmente, um fator mais importante que a área de elétrodos disponível.

### 3.4.2 – Análise e Discussão de Resultados do efluente 4

#### i) Eficiência de Remoção de Matéria Orgânica

O primeiro teste executado teve como principal objetivo tentar compreender até que ponto a biodegradabilidade poderia influenciar a remoção de matéria poluente. Como tal, foi possível verificar que a eletrooxidação, por si só, não se revelou suficiente para degradar a matéria poluente existente no efluente, tendo-se obtido eficiências de remoção bastante baixas, a rondar os 10%. O valor de CQO mantém-se similar ao do efluente bruto, possivelmente devido às moléculas recalcitrantes existentes no mesmo serem, nesta etapa, apenas “quebradas”, em vez de destruídas. As moléculas continuam a existir, mas numa forma mais simples, dando carga ao efluente. Estas, possivelmente, no final da EO estarão numa forma mais fácil de degradar, podendo a CQO, hipoteticamente, ser reduzida através de outro tratamento. Verificou-se assim que a existência de substâncias difíceis de remover poderá dificultar o tratamento de determinados efluentes através da EO, no reator tubular de inox.

O teste 2 teve como finalidade tentar perceber a biodegradabilidade do efluente, tendo em consideração o pré-tratamento realizado. Neste caso, obteve-se uma maior eficiência de remoção de CQO no reator biológico em que se realizou uma eletrooxidação como pré-tratamento. Tal como já foi dito, após a EO, as moléculas recalcitrantes encontram-se disponíveis numa forma mais simples, pelo que a degradação biológica ocorre mais eficazmente.

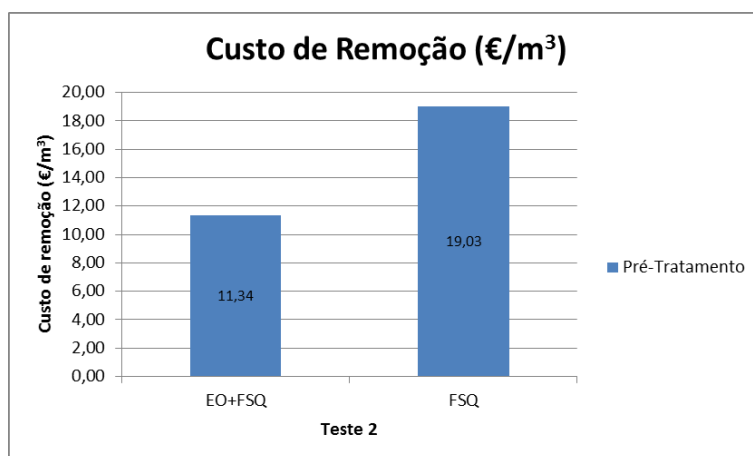
O teste 3 foi executado com um outro reator (reator de placas de alumínio) a funcionar em contínuo, após o reator tubular (objeto de estudo da presente investigação). Neste caso testaram-se duas condições operatórias diferentes, nomeadamente, ao nível do caudal. Conseguiu determinar-se que quanto mais baixo o caudal, maior a eficiência global do tratamento. Possivelmente, quanto maior for o caudal (ou seja, velocidade de escoamento), menor será o tempo que os elétrodos têm para reagir com as partículas poluentes do efluente, fazendo com que a matéria orgânica demore mais tempo a ser removida. Tal, resulta em eficiências de tratamento mais baixas para caudais mais elevados, para este caso específico.

No que diz respeito ao teste 4, o efluente em estudo revelou ser mais suscetível à remoção de CQO, quando tratado em volumes mais pequenos, quando as restantes condições entre ensaios são idênticas. No ensaio 57 foi usado o dobro do volume que no anterior. Porém, como a corrente fornecida foi a mesma, a quantidade de energia fornecida por volume é tanto menor quanto maior for o volume a tratar, o que, por sua vez, influencia a capacidade de remoção de matéria poluente da água.

## ii) Eficiência e Equilíbrio Económico

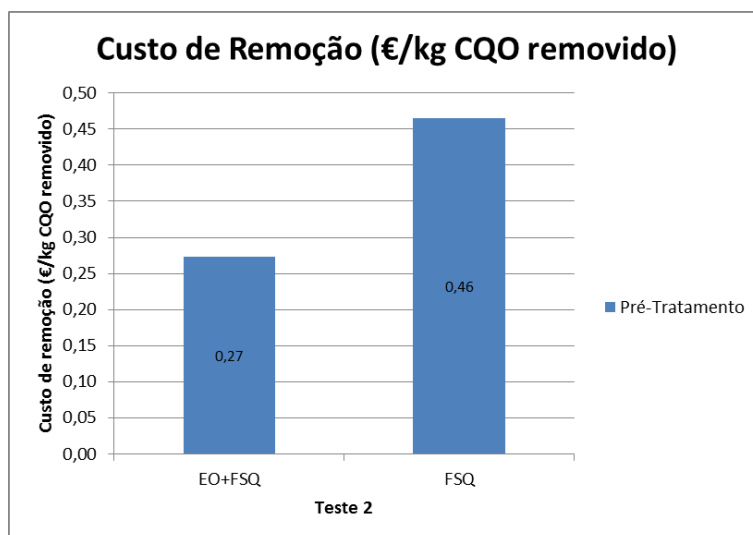
Para este efluente, apenas se analisou a parte financeira relativamente aos testes 2 e 3, avaliando-se os custos por m<sup>3</sup> de efluente e os custos por cada kg de CQO removido.

No teste 2, tal como já foi explicado, foram estudados dois reatores biológicos, que foram alimentados por dois pré-tratamentos diferentes realizados ao efluente em análise. Assim, os gráficos seguintes ilustram a diferença de custos entre os dois ensaios, por metro cúbico de efluente tratado (Gráfico 19) e por kg de CQO removido (Gráfico 20).



**Gráfico 19 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m<sup>3</sup>) para o teste 2**

Tal como anteriormente, o custo do tratamento físico-químico é superior ao custo do ensaio em que se executou uma eletrooxidação como pré-tratamento. Após a EO foi necessária a adição de alguns produtos químicos, o que acrescentou alguns custos ao ensaio.

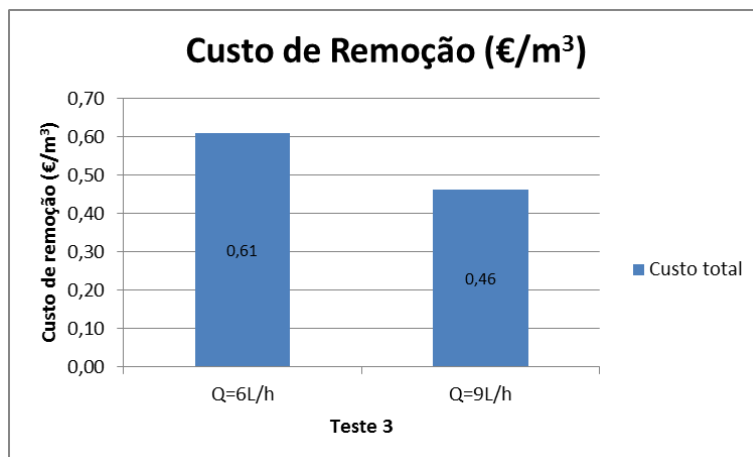


**Gráfico 20** – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/kg CQO removido) para o teste 2

No Gráfico 20, visualiza-se que, o custo por cada quilograma de CQO removido é superior quando, na primeira etapa, se trata por via físico-química.

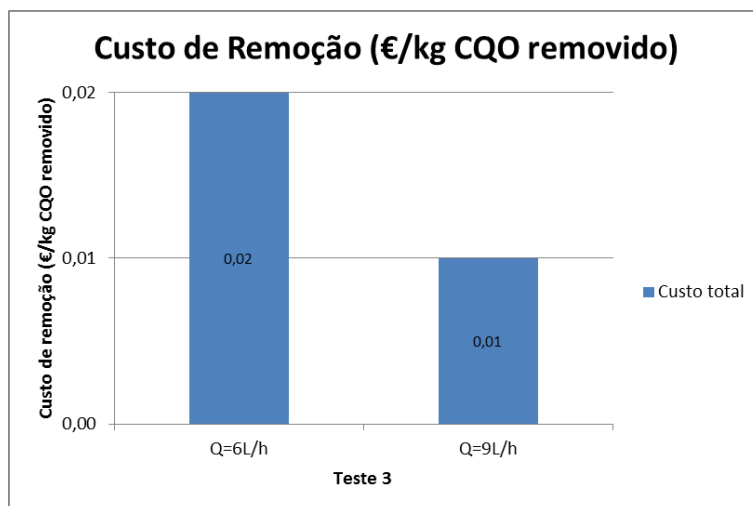
Assim, será a eletrooxidação, seguida de uma coagulação-floculação, o método mais vantajoso ao nível de eficiência económica, pois apresenta custos mais reduzidos, quando comparada com o tratamento físico-químico.

Para o teste 3, também se executou um levantamento financeiro, nomeadamente, através da comparação entre os ensaios executados a 6L/h e a 9L/h. Nos gráficos seguintes encontram-se os custos por  $m^3$  e por kg de CQO removido.



**Gráfico 21** – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/m³) para o teste 3

O Gráfico 21 ilustra os custos/m<sup>3</sup> associados aos dois ensaios, verificando-se que é mais vantajoso o uso do caudal a 9L/h, pois o custo é inferior e o volume tratado é bastante superior ao tratado com o caudal a 6L/h.



**Gráfico 22 – Custo de Remoção de Carga Poluente (€/kg CQO removido) para o teste 3**

De igual modo, também o custo por kg de CQO removido é mais baixo quando usado um caudal de 9L/h, sendo metade do custo para o outro caudal estudado (6L/h), como se consegue ver no Gráfico 22.

#### 3.4.3 – Conclusões do efluente 4

No que diz respeito à remoção de matéria orgânica foram realizados testes em reatores de diferentes materiais: inox e alumínio. Além destes foi executado um teste em que foram operados dois reatores biológicos à escala laboratorial. As condições de tratamento do teste 1 não se revelaram suficientes para o efluente em estudo. Comparando os dois reatores biológicos apurou-se que a quantidade de matéria orgânica removida é superior no reator biológico alimentado com o efluente pré-tratado por eletrooxidação. Isto indica que a eletrooxidação como primeira etapa de tratamento é mais vantajosa que o tratamento físico-químico, possivelmente devido a uma diminuição da complexidade das moléculas a degradar. Para este efluente constatou-se ainda que, o tratamento através de placas de alumínio, nomeadamente, nas condições do teste 4, foi o que apresentou maior percentagem de remoção de matéria poluente, desde que tratado em volumes mais pequenos.

Quanto à avaliação financeira é possível concluir que, no teste 2, é mais vantajoso executar, uma primeira etapa de EO, seguida de uma coagulação-floculação, na medida em que o custo é quase o dobro quando se utiliza apenas o tratamento por via química como pré-

tratamento. Para o teste 3, verificou-se que é benéfico o uso de um caudal maior (9L/h), uma vez que se consegue tratar uma maior quantidade de efluente bruto, sendo o custo, quer por metro cúbico de efluente tratado, quer por kg de CQO removido, aproximadamente o dobro para um caudal de 6L/h.



## **4. Acompanhamento da Gestão de ETAR's**

### **4.1 – Enquadramento teórico**

O tratamento adequado das águas residuais constitui um desígnio nacional, no contexto da gestão sustentável e integrada dos recursos hídricos, cuja prioridade se viu reforçada através da aprovação da Diretiva do Conselho nº91/271/CEE, de 21 de Maio de 1991, e da sua transposição para o direito interno. Esta Diretiva, relativa ao tratamento de águas residuais urbanas, veio estabelecer um conjunto de requisitos relativos às condições a respeitar na descarga destas águas residuais, de forma a garantir a qualidade do ambiente nos meios recetores, balizando o quadro geral e operacional no qual se devem mover os agentes do setor. No entanto, não são muitas vezes colhidos os benefícios ambientais expectáveis, em resultado do funcionamento das Estações de Tratamento de Águas Residuais, visto ser comum uma vasta panóplia de deficiências de funcionamento, quer devido a erros de conceção e construção, quer a uma exploração pouco cuidada, desinteressada e, por vezes, até negligente (Inspeção-Geral do Ambiente, 2004).

Neste sentido, o Decreto-Lei nº236/98, numa perspetiva de proteção da saúde pública, de gestão integrada dos recursos hídricos e de preservação do ambiente, pretende clarificar as competências das várias entidades intervenientes no domínio da qualidade da água, bem como conciliar esta matéria com alterações legislativas que ocorreram após a entrada em vigor do diploma em apreço e que com ele se relacionam, como sejam as alterações decorrentes dos Decretos-Leis nºs 45/94, de 22 de Fevereiro, e 46/94, da mesma data, relativos, respetivamente, ao planeamento dos recursos hídricos e ao licenciamento das utilizações do domínio hídrico. O presente diploma estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade, com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas, em função dos seus principais usos, sendo que, no anexo XVIII do mesmo, se encontram definidos os valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais relevantes para o caso em estudo (Decreto-Lei nº236/98).

## 4.2 – Objetivos

De modo a contrariar os resultados negativos relativamente à eficácia ambiental das ETAR's, a VentilAQUA S.A. faz o acompanhamento e gestão das Estações de Tratamentos de Águas Residuais Industriais que instala, ou já existentes, dando assistência técnica aos seus clientes, nomeadamente, através de visitas periódicas que efetua às instalações, sendo estas mais ou menos frequentes dependendo do tipo de indústria e equipamento que possui. Nestas visitas pretende-se a realização de um check-up total ao sistema e a verificação do correto funcionamento do tratamento das águas residuais, nomeadamente ao nível do controlo químico, eletroquímico e, ainda, biológico. Esta monitorização consiste na recolha de amostras e dados de controlo local e também, caso necessário, substituição de peças/equipamentos menos eficientes ou danificados. No entanto, a VentilAQUA S.A. não executa uma monitorização regular a todas as unidades de tratamento que possui espalhadas por todo o país e no estrangeiro, pois em muitos casos a sua complexidade, a eficiência pretendida e as exigências legais não justifica tal intervenção, sendo disponibilizado em todos os casos apoio remoto.

De entre todas as ETAR's assistidas, foram selecionadas duas unidades para servirem de objeto de estudo no âmbito deste projeto, tendo sido acompanhadas as assistências e a recolha de amostras correspondentes. Durante a execução do estágio, o trabalho de laboratório desenvolvido foi a análise de variados parâmetros das amostras recolhidas, ou seja, a realização de análises de caracterização.



## 4.3 – Materiais e Métodos

No acompanhamento à gestão das ETAR's são analisados alguns parâmetros de controlo de funcionamento da mesma no local, sendo também executada a recolha de amostras, em locais pré-estabelecidos (geralmente à entrada, à saída e em pontos críticos do processo existente), para posteriormente se proceder à sua análise laboratorial. As medições executadas no local variam de ETAR para ETAR. Em ETAR's físico-químicas o tratamento é feito por via química, enquanto em ETAR's biológicas o tratamento é executado por via biológica, através de microrganismos que degradam a matéria orgânica poluente.

Nos reatores físico-químicos os parâmetros medidos geralmente são: o pH, a temperatura, a condutividade e os cloretos, enquanto nos reatores biológicos se determina o pH, a temperatura, o oxigénio dissolvido, os nitritos/nitratos, a condutividade, os cloretos, o tempo de ciclo (para reatores descontínuos SBR) e o volume de lamas. Relativamente a estes, é ainda realizada uma análise microbiológica com o objetivo de determinar a estabilidade do sistema biológico avaliando, para o efeito, a variabilidade de microrganismos existentes. No local, parâmetros como o pH, a temperatura, a condutividade e o oxigénio dissolvido são medidos por sondas de medição, enquanto os cloretos e os nitritos/nitratos são medidos através de métodos colorimétricos. O tempo de ciclo está indicado no painel de controlo da instalação. O volume de lamas é determinado através da recolha de uma amostra no tanque biológico, sendo colocada num cone Imhoff, Figura 32, (volume=1L) onde fica a decantar por um período de 30 min. No final deste processo, regista-se o volume ocupado pelas lamas sedimentadas.



**Figura 32 – Cone Imhoff utilizado para Decantação**

Após as medições locais, as amostras recolhidas são transportadas para o laboratório, onde são realizadas as análises químicas e físico-químicas apropriadas a cada caso de estudo (pH, cloretos, TDS/condutividade, CQO total, CQO solúvel, Nitratos, Nitritos, Amónia, Azoto total, Fósforo total, Alcalinidade total, dureza total, Temperatura, Cloro livre, Cloro ligado, Cloro total,

Peróxidos, Ferro total, SST/ST e sulfatos). Para os casos estudados, foram apenas medidos os seguintes parâmetros: pH, cloretos, condutividade, CQO total, nitritos/nitratos, amónia, azoto total e fósforo total. Já no laboratório, a medição do pH, da condutividade e da temperatura foi executada através de sondas de medição; os cloretos e nitritos através de métodos colorimétricos; enquanto parâmetros como a CQO, o azoto, o fósforo, os nitratos e a amónia foram medidos de acordo com a metodologia descrita no manual de instruções do Fotómetro Multi-parâmetros de Bancada para Aplicações em Tratamento de Águas Residuais (Figura 33) (neste estão definidos também os vários programas de leitura consoante o parâmetro que se pretende determinar).



**Figura 33 – Fotómetro Multi-parâmetros de Bancada para Aplicações em Tratamento de Águas Residuais**

Simultaneamente, executa-se o registo dos resultados obtidos para cada parâmetro, sendo, de seguida, retiradas as conclusões, através do cálculo da eficiência do processo de tratamento.

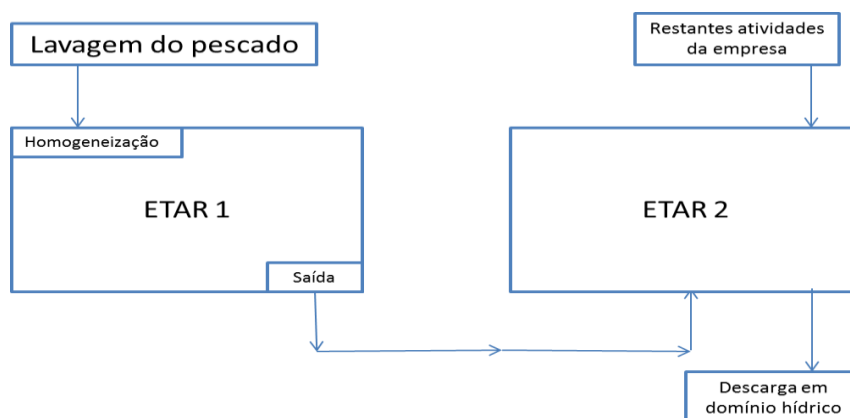
## 4.4 – Casos de Estudo

Tal como já foi mencionado anteriormente, os resultados relativamente ao Acompanhamento da Gestão de ETAR's referem-se a dois exemplos de indústrias que a VentilaQUA S.A. acompanha. Naturalmente foi objetivo desta análise apenas verificar a eficiência do tratamento, não substituindo a mesma, as análises necessárias para apresentação às entidades oficiais licenciadoras. Isto é, estas análises internas são realizadas apenas com o objetivo de comprovar o funcionamento adequado da ETAR.

No que diz respeito à legislação em vigor, tal como já foi referido anteriormente, o Decreto-Lei nº 236/98 estabelece os valores limites de emissão (VLE) na descarga de águas residuais, nomeadamente, para os parâmetros de pH, SST, CQO, fósforo e azotos totais, entre outros. No entanto, o que se demonstrou mais relevante para os casos em estudo foi a CQO, por ser a que permite calcular eficiências de tratamento. Esta tem como limite de descarga em meio hídrico um valor de 150mg O<sub>2</sub>/L (Decreto-Lei nº236/98 de 1 de Agosto, 1998). No entanto, para o primeiro caso em estudo, o VLE estabelecido é de 500mg O<sub>2</sub>/L, apesar de esta indústria efetuar a descarga para meio hídrico. O valor limite de emissão em coletor municipal é definido por cada autarquia. O fósforo e o azoto são de extrema importância quando se possui sistemas biológicos em funcionamento, uma vez que são os nutrientes essenciais à sobrevivência dos microrganismos responsáveis pelo tratamento dos efluentes, tendo um VLE de 10mg P/L e de 15 mg N/L, respetivamente (Decreto-Lei nº236/98).

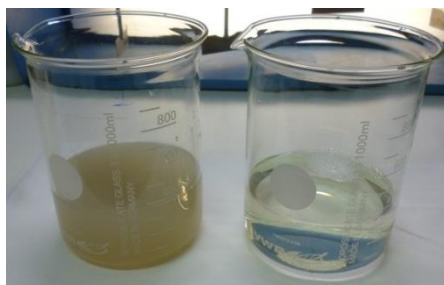
### 4.4.1 – Indústria Alimentar – Pescado/Bacalhau

O primeiro caso de estudo diz respeito a águas residuais industriais, resultantes da ETAR de uma indústria alimentar, originadas no processo de águas de lavagem, escala e descongelamento de bacalhau. Esta indústria possui duas ETAR's em funcionamento nas suas instalações. No entanto, para o objetivo pretendido, apenas a ETAR que possui equipamento de EC, uma unidade de pré-tratamento, foi sujeita à determinação dos parâmetros de controlo de uma instalação deste tipo, em menor número que os parâmetros exigidos legalmente para efeitos de licenciamento e autorização de descarga. O esquema seguinte (Figura 34) ilustra o modo de funcionamento do tratamento das águas residuais.



**Figura 34 – Esquema Ilustrativo das ETAR's existentes na Indústria Alimentar em estudo**

Na ETAR 1 encontra-se instalado um sistema de eletrocoagulação. No entanto, nos meses de fevereiro e junho não foi possível efetuar a recolha das amostras nesta ETAR, na medida em que esta se encontrava sem efluente, resultante da inatividade do processo de origem do efluente. Nos meses de março, abril, maio e julho foram recolhidas duas amostras, uma à entrada (água bruta – resultante da lavagem do bacalhau) e outra à saída (água tratada) – ver Figura 35 (água bruta à esquerda e água tratada à direita).



**Figura 35 – Amostras Recolhidas na Visita Técnica Realizada no mês de Abril à Indústria Alimentar**

Os parâmetros analisados laboratorialmente foram o pH, os cloretos, a CQO e a condutividade. Escolheram-se estes parâmetros, uma vez que o efluente contém na sua constituição uma elevada quantidade de sal (NaCl), que, por sua vez, determina a quantidade de cloretos na água. A quantidade de cloretos influencia a condutividade e a CQO, pelo que é também importante a medição destes parâmetros. A CQO está expressa sob a forma de percentagem de remoção de CQO, nomeadamente, na eficiência global. O pH é sempre medido para se averiguar se se encontra dentro dos limites de descarga e na medida em que este pode

influenciar a dissolução/precipitação de determinados constituintes no efluente, ou seja, pode influenciar a eficiência da reação. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 14.

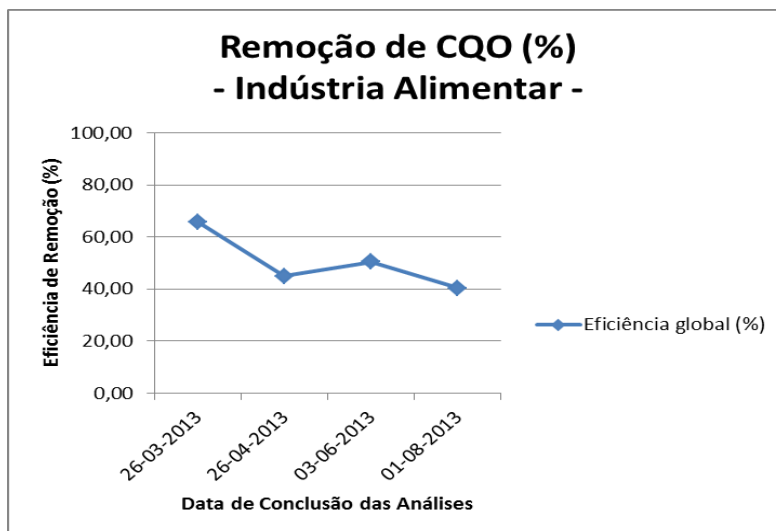
**Tabela 14 – Resultados obtidos nas Visitas Técnicas Efetuadas à Indústria Alimentar, ao longo do período em estudo**

Colheita	Entrada no Laboratório	Tipo de Efluente	Conclusão Análises	pH	Cloretos (mg Cl/L)	Condutividade (μS/cm)	Eficiência Global (%)
25-Mar	25-Mar	Bruta ETAR1	26-Mar	6,3	75000	>4000	65,82
25-Mar	25-Mar	Saída ETAR1	26-Mar	8,3	120000	>4000	
24-Abr	24-Abr	Bruta ETAR1	26-Abr	6,6	150000	>4000	44,88
24-Abr	24-Abr	Saída ETAR1	26-Abr	8,4	100000	>4000	
31-Mai	31-Mai	Bruta ETAR1	03-Jun	5,6	150000	>4000	50,43
31-Mai	31-Mai	Saída ETAR1	03-Jun	6,6	50000	>4000	
31-Jul	31-Jul	Bruta ETAR1	01-Ago	6,2	120000	>4000	40,35
31-Jul	31-Jul	Saída ETAR1	01-Ago	7,5	80000	>4000	

Para cada mês em análise, a eficiência do processo de EC foi calculada partir da CQO:

$$Eficiência\ (%) = \frac{CQO_{Bruta\ Etar\ 1} - CQO_{Saída\ ETAR\ 1}}{CQO_{Bruta\ Etar\ 1}}$$

A partir dos valores de eficiência global obtidos na tabela anterior fez-se o gráfico seguinte (Gráfico 23), para uma melhor visualização dos dados.

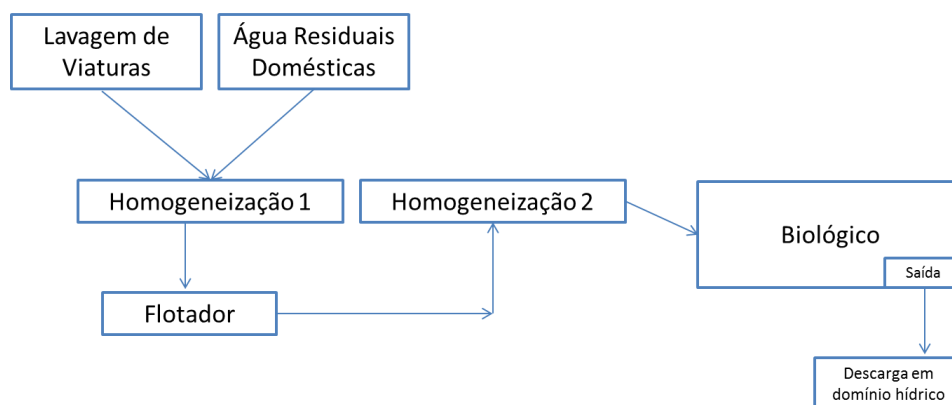


**Gráfico 23 – Percentagem de Remoção de CQO na Indústria Alimentar, ao longo do período em estudo**

Da análise do gráfico pode inferir-se que a ETAR apresenta flutuação na eficiência de remoção, variando entre 65% (Março) e 40% (Julho).

#### 4.4.2 – Aterro

Neste caso de estudo, as águas residuais industriais a tratar são originadas no processo de lavagem de viaturas de recolha de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), em conjunto com as águas residuais domésticas. O esquema seguinte (Figura 36) ilustra o modo de funcionamento da ETAR em estudo.



**Figura 36 – Esquema Ilustrativo da ETAR existente no Aterro em estudo**

Efetivaram-se sempre recolhas de amostras na homogeneização 1, homogeneização 2 e à saída, estando o seu aspeto evidenciado, respetivamente, na Figura 37.



**Figura 37 – Amostras Recolhidas na Visita Técnica Realizada no mês de Abril ao Aterro**

No local foram medidos os parâmetros já identificados anteriormente, pelo que na tabela seguinte (Tabela 15) se apresentam os resultados obtidos.

**Tabela 15 – Resultados obtidos no local nas Visitas Técnicas Efetuadas ao Aterro, ao longo do período em estudo**

Data	Tipo de Efluente	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (µS/cm)	Cloretos (mg Cl <sup>-</sup> /L)	Nitritos/Nitratos (mg/L NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Tempo de ciclo (horas)	Volume de Lamas (mL/L)
21-Fev	Homogeneização 1	6,55	14,7	1210	--	--	--	--
21-Fev	Homogeneização 2	7,08	15,4	1730	--	--	--	--
21-Fev	Biológico	7,53	16,2	1930	--	0/25	21	560
14-Mar	Homogeneização 1	6,2	12,2	1310	--	--	--	--
14-Mar	Homogeneização 2	6,7	13,2	1650	--	--	--	--
14-Mar	Biológico	6,7	13,2	1560	--	0/0	24	600
16-Abr	Homogeneização 1	6,4	18,6	1340	0-500	--	--	--
16-Abr	Homogeneização 2	7,1	19,6	1150	500	--	--	--
16-Abr	Biológico	7,3	20,0	1300	500	0/25-50	20	700
14-Mai	Homogeneização 1	6,7	21,1	1250	500	--	--	--
14-Mai	Homogeneização 2	7,4	21,2	1370	500	--	--	--
14-Mai	Biológico	7,6	21,4	1290	500	0/100	21	600
12-Jun	Homogeneização 1	7,1	21,6	1180	500	--	--	--
12-Jun	Homogeneização 2	7,3	21,4	1940	--	--	--	--
12-Jun	Biológico	7,7	23,6	1750	500	0/100	20:15	460
16-Jul	Homogeneização 1	7,0	26,5	2030	500-1000	--	--	--
16-Jul	Homogeneização 2	7,4	27,9	2270	500-1000	--	--	--
16-Jul	Biológico	7,6	28,0	1700	500	0/100	Descarga	--

Os parâmetros estudados no laboratório, para o presente caso de estudo, foram o pH, os nitratos, a amônia e o fósforo e o azoto totais. Com base nos valores de CQO obtidos, através da equação seguinte, calculou-se as eficiências do sistema ao longo do período em estudo.

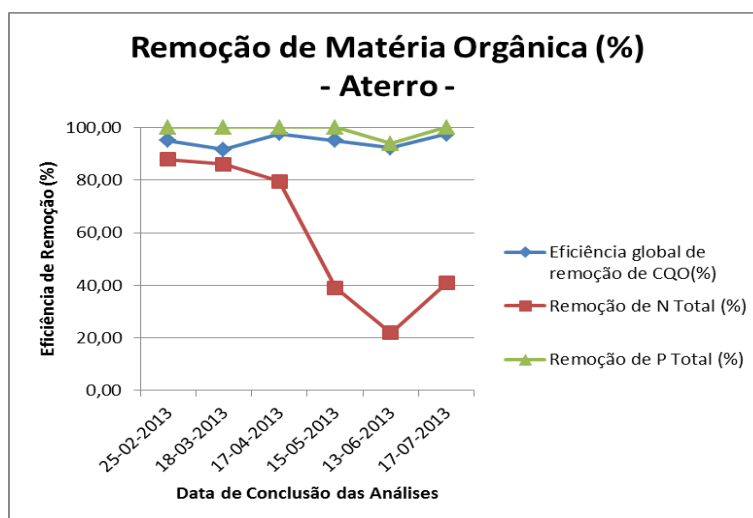
$$Eficiência (\%) = \frac{CQO_{homogeneização\ 1} - CQO_{saída}}{CQO_{homogeneização\ 1}}$$

Assim, a ETAR encontra-se a laborar com uma eficiência de, aproximadamente 92% a 98% de remoção da carga orgânica, tal como é possível visualizar na tabela seguinte (Tabela 16).

**Tabela 16 – Resultados obtidos no laboratório, das Visitas Técnicas Efetuadas ao Aterro, ao longo do período em estudo**

Colheita	Entrada no Laboratório	Tipo de Efluente	Conclusão Análises	pH	Remoção de N Total (%)	Remoção de P Total (%)	Eficiência Global (%)
21-Fev	21-Fev	Homogeneização1	25-Fev	5,9	87,8	100	95,04
21-Fev	21-Fev	Homogeneização2	25-Fev	6,2			
21-Fev	21-Fev	Saída	25-Fev	6,4			
14-Mar	14-Mar	Homogeneização 1	18-Mar	6,0	86,1	100	91,60
14-Mar	14-Mar	Homogeneização 2	18-Mar	6,5			
14-Mar	14-Mar	Saída	18-Mar	6,8			
16-Abr	16-Abr	Homogeneização 1	17-Abr	6,4	79,5	100	97,62
16-Abr	16-Abr	Homogeneização 2	17-Abr	6,9			
16-Abr	16-Abr	Saída	17-Abr	7,5			
14-Mai	14-Mai	Homogeneização 1	15-Mai	6,8	39,1	100	94,97
14-Mai	14-Mai	Homogeneização 2	15-Mai	7,6			
14-Mai	14-Mai	Saída	15-Mai	7,7			
12-Jun	12-Jun	Homogeneização 1	13-Jun	8,4	22	93,9	92,25
12-Jun	12-Jun	Homogeneização 2	13-Jun	8,3			
12-Jun	12-Jun	Saída	13-Jun	8,3			
16-Jul	16-Jul	Homogeneização 1	17-Jul	6,8	40,9	100	97,41
16-Jul	16-Jul	Homogeneização 2	17-Jul	7,3			
16-Jul	16-Jul	Saída	17-Jul	7,6			

Por se tratar de um sistema biológico, para além dos resultados atingidos ao nível da carência química de oxigénio, também os valores obtidos nos nutrientes (fósforo e azoto) são fundamentais ao estudo da eficiência do processo de tratamento aplicado. Para uma melhor perceção dos resultados obtidos ao nível de CQO, azoto e fósforos totais fez-se o seguinte gráfico (Gráfico 24):



**Gráfico 24 – Percentagem de Remoção de CQO, Azoto total e Fósforo total, no Aterro ao longo do período em estudo**



É possível visualizar, no gráfico anterior, que houve sempre uma eficiência global de remoção de CQO bastante elevada, acima dos 90%. Para reatores biológicos SBR (reator em estudo), para que a remoção de matéria orgânica ocorra é necessário que haja um equilíbrio na quantidade de nutrientes. Assim, tendo em conta que, para este reator, geralmente há o consumo de 1g de fósforo por cada 100-150g de CQO removido, verificou-se que a quantidade de fósforo à entrada do biológico é inferior à que se deveria ter. Havendo um desequilíbrio na quantidade de nutrientes, é de esperar que a quantidade de fósforo à saída seja quase sempre nula enquanto a quantidade de azoto varia, por não haver uma remoção eficaz deste composto.

## 4.5 – Discussão

No que diz respeito aos resultados obtidos no Acompanhamento de Gestão de ETAR's, é possível observar, através da Tabela 14, referente à indústria alimentar, que se gerou um aumento no valor do pH entre o efluente bruto e a saída, que é justificado pela presença do sistema de eletrocoagulação. Os valores de CQO diminuíram, como era de esperar, tendo em conta que foi aplicada a EC, tal como indicam as percentagens de remoção de CQO. A condutividade manteve-se bastante elevada devido à grande dissolução de sais nesta água. No entanto, é de notar que o valor de CQO lido no fotómetro é influenciado pela existência de cloretos quando a sua concentração é superior a 2000mg Cl/L. Desta forma, para se executar as leituras no fotómetro foi necessário recorrer a diluições, o que pode induzir algum erro na medição. No que concerne à ETAR 1, verificou-se um bom funcionamento da mesma ao longo de todos os meses em análise, com a obtenção de um efluente tratado clarificado (como se pôde observar na Figura 35, referente ao mês de abril) à exceção do mês de maio em que houve uma perda de qualidade na água tratada. Neste mês, o efluente bruto encontrava-se com uma concentração de sais bastante superior ao normal, pelo que o sistema de tratamento não atuou com a esperada eficácia. No mês de abril a eficiência foi mais baixa, uma vez que o floculante não se encontrava com a concentração indicada, estando bastante abaixo do recomendado. Deste modo, sem a atuação do floculante a carga orgânica não é removida com tanta eficácia, refletindo-se no valor final de uma eficiência global inferior. Na visita do mês de junho procedeu-se à substituição das placas de inox da bateria de eletrocoagulação por placas de ferro, pelo que não foi possível a recolha de efluente. No mês de julho, verificou-se que a reação se encontrava a decorrer normalmente, havendo uma atuação correta do substituído sistema de eletrocoagulação. No sistema, o efluente tratado segue para a segunda ETAR da instalação, onde, misturado com os restantes efluentes da instalação, sofre tratamento, de modo a atingir os valores de CQO legalmente estabelecidos para descarga em meio hídrico, tal como se pode observar no esquema da ETAR. Por último, conclui-se que a EC contribui eficazmente para a remoção da carga contaminante existente neste tipo de efluente.

Relativamente ao segundo caso de estudo – Aterro – é de notar que os valores de CQO atingidos com o tratamento aplicado são bastante baixos (na medida em que as percentagens de remoção de matéria poluente são bastante elevadas) tal como é exigido pela legislação, (VLE=150mgO<sub>2</sub>/L). O valor mais baixo, relativo ao mês de Março, justifica-se pelo facto de ter existido uma avaria no quadro elétrico, que determinou que os ciclos de arejamento fossem realizados manualmente, havendo uma perda da eficiência do biológico. A água à saída encontra-

se clarificada e com mais transparência, comparativamente com o efluente de entrada, estando a ETAR a laborar com uma eficiência sempre acima dos 90% em todos os meses em análise. Em geral, confirma-se o cumprimento dos limites impostos por lei, em todos os parâmetros analisados, para descarga em domínio hídrico regidos pelo Decreto-Lei nº236/98. Por vezes os compostos azotados registaram valores acima do legislado. Este tem sido um habitual problema que se tem vindo a tentar resolver, na medida em que, para uma remoção eficaz de carbono, azoto e fósforo, estes devem estar na proporção adequada, ou seja, de 100:5:1 (C:N:P)(Metcalf&Eddy, 2003). Apesar do bom funcionamento do sistema biológico, este equilíbrio de nutrientes não se verifica, uma vez que a quantidade de fósforo à saída é de 0mgP/L e o valor de CQO não satisfaz a razão C:N:P. Isto indica que as fontes de fósforo e de carbono, respetivamente, não são suficientes, face o teor de azoto verificado. Seria, por esse motivo, conveniente possuir um valor residual do teor de fósforo no efluente tratado, na medida em que é um nutriente essencial para o desenvolvimento da fauna microbiana e equilíbrio da mesma. Em suma, para uma melhor remoção do azoto, foi aconselhada a adição de açúcar (fonte de carbono) e fosfato de sódio (fonte de fósforo), na etapa da desnitrificação, para promover um melhor consumo de nitratos, dado que o teor de azoto total se deve essencialmente a estes.

## **4.6 – Conclusões**

Do Acompanhamento da Gestão de ETAR's, foi possível concluir que os casos em estudo apresentam uma eficiência de remoção de matéria orgânica bastante elevada, permitindo a descarga do seu efluente com uma carga poluente que satisfaz os requisitos legais. Além disso, o trabalho desenvolvido nas visitas às instalações e no laboratório permitiu uma maior compreensão dos fenómenos/processos de tratamento de águas residuais industriais, tendo sido adquiridos conhecimentos e experiência que poderão vir a ser úteis em atividades futuras.

## 5. Conclusões Finais

O presente estudo teve como principal objetivo o desenvolvimento de soluções técnicas de processos avançados de oxidação (AOP), nomeadamente na área eletroquímica como é o caso da eletrocoagulação e eletrooxidação. Através de várias ferramentas foi possível uma pesquisa detalhada, especialmente ao nível dos parâmetros operacionais, de modo a determinar uma nova configuração geométrica para os elétrodos. Esta configuração culminou num reator tubular, com elétrodos de inox dispostos de forma concêntrica à mesma distância entre si, com um tubo, externo, isolante em PVC, pelo que esta nova unidade laboratorial/piloto veio contribuir para uma evolução das soluções existentes no mercado.

Após a construção da unidade piloto foram realizados variados testes, com diferentes efluentes, que permitiram avaliar a versatilidade e capacidade do reator tubular, através da realização do controlo analítico, para complementar os dados experimentais obtidos. Além disto, outro objetivo alcançado foi o estudo económico comparativo entre os ensaios físico-químicos e eletroquímicos, de forma a compreender a diferença entre os custos e tentar perceber que casos é que conduzem a condições de poupança económica.

Comparando os dois primeiros efluentes estudados (indústria de cosméticos e o composto sintetizado) é de verificar que, apesar de serem do mesmo tipo/género de água residual industrial, os resultados obtidos a nível de eficiência divergem ligeiramente, nomeadamente, na primeira etapa a aplicar (pré-tratamento) antes de se executar a EO no reator tubular, como segunda etapa. Enquanto no primeiro efluente é mais eficiente realizar um tratamento preliminar físico-químico, no segundo efluente será mais proveitoso usar-se a eletrooxidação como pré-tratamento. Contudo, a configuração do teste 1 para o efluente 1 (1ª etapa – tratamento FSQ) apresenta um maior custo de tratamento, devido à etapa de coagulação e floculação (uso de químicos), o que poderá tornar a configuração do teste 2 (1ª etapa – eletrooxidação), do mesmo efluente, mais apelativa a nível de eficiência económica, apresentando, esta última configuração, um custo por volume tratado e carga orgânica removida muito inferior. Para o segundo efluente, o tratamento mais adequado, ao nível da eficiência de remoção VS custos de operação será a eletrooxidação, para ambas as etapas do tratamento. Um outro efluente estudado, semelhante aos dois primeiros, foi o efluente 4. Este também resulta de uma indústria de cosméticos, mas como esta empresa concebe produtos diferentes, o estudo do comportamento do seu efluente perante o mesmo tipo de tratamento (eletrooxidação) tornou-se interessante. Neste caso, a eletrooxidação só por si não revelou uma eficiência suficientemente satisfatória, uma vez que os tempos de ensaio estudados (eram pretendidos baixos tempos de

retenção) foram insuficientes para remover grande parte da matéria orgânica. A aplicação de um pré-tratamento físico-químico foi evidente, neste efluente, mas a carga existente levou a uma necessidade enorme de dosagem de coagulante, elevando o seu custo de tratamento para valores inabarcáveis. Alterando a estratégia de tratamento, realizando numa 1ª etapa uma EO e de seguida um tratamento físico-químico é possível reduzir os custos de tratabilidade em cerca de 40%. Este efluente serviu ainda o propósito de averiguar o efeito causado pelo tipo de tratamento na biodegradabilidade do efluente, através de dois reatores biológicos à escala laboratorial. Conclui-se que a eletrooxidação associada à degradação biológica é mais vantajosa que o tratamento físico-químico, tanto a nível de remoção de CQO como a nível de custos financeiros associados. Por fim, para este efluente constatou-se ainda que, o tratamento através de placas de alumínio, nomeadamente, nas condições do teste 4, foi o que apresentou maior percentagem de remoção de matéria poluente e um custo de tratamento bastante mais reduzido, uma vez que se aplicou a mesma potência a um volume inferior. O efluente 3, resultante do processo de águas de lavagem, escala e descongelamento de bacalhau, foi também estudado ao nível da unidade piloto, tendo-se verificado que o reator tubular pode não ser adequado para o tratamento deste efluente bruto, mas sim utilizado como uma segunda etapa, quando a primeira foi um tratamento físico-químico. A conclusão é que, tanto o custo/m<sup>3</sup> como o custo/kg de CQO removido são mais elevados no teste 2 (bruta-FSQ-EO-EC). Tendo em conta a percentagem de remoção de CQO associada aos custos financeiros, é o teste 1 (realização de uma EO seguida de uma EC, diretamente no efluente bruto) que trará mais vantagens.

Esta parte do trabalho realizado contribuiu positivamente para a obtenção de um conhecimento pessoal ao nível da área da eletroquímica e, ainda, ao nível da interpretação e compreensão de fenómenos químicos e resultados laboratoriais. No entanto, o tempo de estudo não permitiu uma análise mais detalhada de alguns aspetos que influenciam a eletrocoagulação e eletrooxidação. Outro obstáculo que se verificou, ao longo do tempo em estudo, foi o facto de nem sempre existir efluente para a execução dos testes, uma vez que a presença deste nas instalações estava dependente das visitas técnicas efetuadas.

Outro objetivo do presente estudo foi a realização de um acompanhamento da gestão de ETAR's industriais, através da deslocação às mesmas para verificação do correto funcionamento das unidades construídas. O trabalho desenvolvido nas visitas às instalações e no laboratório permitiu uma maior compreensão dos fenómenos/processos de tratamento de águas residuais industriais, tendo-se ainda adquirido conhecimentos e experiência que poderão vir a ser úteis em atividades futuras. Foi possível verificar que todos os casos em estudo apresentam uma boa

eficiência de remoção de matéria orgânica, permitindo a descarga do seu efluente com uma carga poluente que satisfaz os requisitos legais.





## **6. Recomendações e trabalhos futuros**

O conhecimento obtido pelo feedback experimental ao longo da execução dos inúmeros ensaios encaminhava sempre no sentido de testar novas variantes. Contudo, a duração deste projeto não o permitia. A complexidade envolvida nos processos eletroquímicos alarga-se para um campo de trabalho bastante vasto, do qual foi necessário delimitar numa fase inicial, a área a estudar. O trabalho realizado permitiu uma inovação no design do reator eletroquímico, que poderá resultar na disponibilização de uma tecnologia AOP ao nível do mercado nacional e internacional, no entanto, é recomendado um estudo mais aprofundado e intensivo deste processo, uma vez que este é, tal como referido anteriormente, bastante complexo de compreender e definir. É também importante que sejam realizados estudos mais rigorosos acerca da eletroquímica e as suas conjugações com outro tipo de tratamento, de modo a compreender para que tipo de efluente estas AOP são mais indicadas.

Além disto será também interessante o estudo da aplicação de elétrodos revestidos, por exemplo, através de PVD (Physical Vapor Deposition) e ainda o uso de diamante como material de revestimento.



# Bibliografia

AHMED, S.; ALI, M. A. - Electro-chemical treatment of wastewater. Dhaka, Bangladesh. 2011) 978–984.

ALINSAFI, A.; KHEMIS, M.; PONS, M. N.; LECLERC, J. P.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; NEJMEDDINE, A. - Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. **Chemical Engineering and Processing**. . ISSN 02552701. 44:4 (2005) 461–470. doi: 10.1016/j.cep.2004.06.010.

BENSADOK, K.; BENAMMAR, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G. - Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. **Journal of hazardous materials**. . ISSN 0304-3894. 152:1 (2008) 423–30. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.121.

BRITTO, J.; RANGEL, M. - Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais. **Quim. Nova**. 31:1 (2008) 114–122.

BUTLER, E.; HUNG, Y.; YEH, R.; SULEIMAN, M. - Electrocoagulation in Wastewater Treatment. **Water**. . ISSN 2073-4441. 3:4 (2011) 495–525. doi: 10.3390/w3020495.

CASTRILLÓN, A. A.; AGUDELO, M. C. B. - **Estudio de la Factibilidad de un Sistema de Electrocoagulación para Tratamiento de Aguas Procedentes de Lavanderías Industriales con Fines de Reuso**. [S.l.] : Universidad Pontificia Bolivariana, 2007

CERQUEIRA, A. A. - **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. [S.l.] : Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. - Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**. . ISSN 13835866. 19:1-2 (2000) 65–76. doi: 10.1016/S1383-5866(99)00072-6.

CURINHA, J. V. C. M. - **Adição de Produtos Químicos e Ensaio de Eletrocoagulação e Eletrooxidação para o (Pré) Tratamento das Águas Residuais Provenientes dos Lagares de Produção de Azeite**. [S.l.] : Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2008

GOLDER, A. K.; SAMANTA, A. N.; RAY, S. - Removal of Cr<sup>3+</sup> by electrocoagulation with multiple electrodes: bipolar and monopolar configurations. **Journal of Hazardous Materials**. . ISSN 0304-3894. 141:3 (2007) 653–61. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.025.

GONZALES, L.; TOREM, M. - O efeito de dois diferentes anodos metálicos na eletrocoagulação de efluentes oleosos sintéticos. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**. . ISSN 18087310. 6:2 (2010) 57–67. doi: 10.4013/ete.2010.62.01.

GUARACHO, V. V., PONTE, M. J., ADAMOSKI, L. F., OLIVEIRA, M. (2004). Utilização da Técnica de Remediação Eletrocinética para Remoção de Chumbo e Níquel de Solos de Landfarming de Refinaria de Petróleo.

HOLT, P. - **Electrocoagulation: Unravelling and Synthesising the Mechanisms Behind a Water Treatment Process**. [S.l.] : University of Sydney, 2002

HOLT, P.; BARTON, G.; MITCHELL, C. - **Electrocoagulation as a Wastewater Treatment**. New South Wales : The University of Sydney, 2006

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A - The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**. . ISSN 0045-6535. 59:3 (2005) 355–367. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.023.

INSPECÇÃO-GERAL DO AMBIENTE - Avaliação do Desempenho Ambiental das Estações de Tratamento de Águas Residuais Urbanas em Portugal Continental. 2004) 1–22.

KELSALL, G. H.; JIANG, J.; GRAHAM, N.; ARDR, C.; BRANDON, N. - Laboratory study of electrocoagulation – flotation for water treatment. **Water Research**. 36:2002) 4064–4078.

KOBYA, M.; CAN, O. T.; BAYRAMOGLU, M. - Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**. . ISSN 03043894. 100:1-3 (2003) 163–178. doi: 10.1016/S0304-3894(03)00102-X.

MADUREIRA, T. V.; BARREIRO, J.; ROCHA, M.; ROCHA, E.; CASA, Q.; TIRITAN, M. - Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal). **The Science of the total environment**. . ISSN 1879-1026. 408:22 (2010) 5513–20. doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.07.069.

MERMA, A. G. - **Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo**. [S.l.] : Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2008

METCALF&EDDY - **Wastewater Engineering - Treatment and Reuse**. 4<sup>a</sup>. ed. [S.l.] : McGrawHill, 2003

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. - Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of hazardous materials**. . ISSN 0304-3894. 114:1-3 (2004) 199–210. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.08.009.

MONSER, L.; ADHOUM, N. - Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. **Chemical Engineering and Processing**. . ISSN 02552701. 43:10 (2004) 1281–1287. doi: 10.1016/j.cep.2003.12.001.

MORANTE, G. - Eletrocoagulación de Aguas Residuales. **Revista Colombiana de Física**. 34:2 (2002) 484–487.

MORENO-CASILLAS, H. A.; COCKE, D.; GOMES, J.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J.; PETERSON, E. - Electrocoagulation mechanism for COD removal. **Separation and Purification Technology**. . ISSN 13835866. 56:2 (2007) 204–211. doi: 10.1016/j.seppur.2007.01.031.

MORUZZI, R.; REALI, M. - Oxidação e Remoção de Ferro e Manganês em Águas para Fins de Abastecimento Público ou Industrial - Uma Abordagem Geral. **Revista de Engenharia e Tecnologia**. 4:1 (2012) 29–43.

MOTA, I. - **Remoção de Chumbo e Bário de um Efluente Aquoso Sintético via Eletroflotação/Eletrocoagulação**. [S.l.] : Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2011

PÉREZ-SICAÍROS, S.; MORALES-CUEVAS, J.; FÉLIX-NAVARRO, R.; HERNÁNDEZ-CALDERÓN, O. - Evaluation of the Eletrocoagulation Process for the Removal of Turbidity of River Water, Wastewater and Pond Water. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**. 10:2011) 79–91.

RAMALHO, A. M. Z. - **Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , Fenol e BTEX em Água Produzida**. [S.l.] : Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008

RUIZ, A. A. - Uso de electrocoagulación para la remoción de tartrazina en soluciones acuosas. **Producción+Limpia**. 6:2 (2011) 58–77.

SETTI, A.; LIMA, J.; CHAVES, A.; PEREIRA, I. - **Introdução ao Gerenciamento de Recursos Hídricos**. 2ª. ed.

THEODORO, P. S. - **Utilização da Eletrocoagulação no Tratamento de Efluentes da Indústria Galvânica**. [S.l.] : Universidade Estadual do Oeste do Paraná Unioeste, 2010

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. - **Eletroquímica: Princípios e Aplicações** [Em linha]. São Paulo : [s.n.], atual. 2005. Disponível em WWW:<URL:<http://books.google.pt/books?id=xxvO1eQUTr8C&printsec=frontcover&dq=eletroquimica+principios+e+aplica%C3%A7%C3%B5es&hl=pt-PT&sa=X&ei=VS2dUrv7EaHH7AaRklGoBg&ved=0CDMQ6AEwAA#v=onepage&q=eletroquimica+principios+e+aplica%C3%A7%C3%B5es&f=false>>.

VEPSALAINEN, M. - **Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters**. [S.l.] : Technical Research Centre of Finland, 2012

### Legislação

**Decreto-Lei nº236/98**, de 1 de Agosto, estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

### Sites Consultados

- [www.ventilaqua.com](http://www.ventilaqua.com) acedido em 12/03/2013
- [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org) acedido em 10/04/2013
- [http://www.eflo.com/pdfs/EfloEC\\_Brochure\\_Rev\\_1\\_3.pdf](http://www.eflo.com/pdfs/EfloEC_Brochure_Rev_1_3.pdf)
- <http://battlenerds.wordpress.com/2008/06/22/empresa-japonesa-apresenta-carro-movido-a-agua/>